

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean DUBOURG

Ingénieur des Arts et Manufactures.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des acides résiniques et en particulier de leurs dérivés azotés.

2^e THÈSE. — Spectres de Rayons X. Loi de Moseley.

Soutenues le 18 juin 1928, devant la Commission d'Examen.

MM. A. RICHARD....	} <i>Président.</i>
G. DUPONT....	
A. FOCH.....	

Examineurs.

BORDEAUX

IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET

17, RUE POQUELIN-MOLIÈRE 17

1928



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean DUBOURG

Ingénieur des Arts et Manufactures.

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des acides résiniques et en particulier de leurs dérivés azotés.

2^e THÈSE. — Spectres de Rayons X. Loi de Moseley.

Soutenues le 18 juin 1928, devant la Commission d'Examen.

MM. A. RICHARD....	<i>Président.</i>
G. DUPONT	} <i>Examineurs.</i>
A. FOCH.....	

BORDEAUX
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
Y. CADORET

17, RUE POQUELIN-MOLIÈRE 17

1928

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

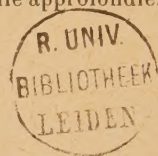
FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen... **COUSIN**... Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.

Doyens honoraires... { **GAYON**
PADÉ... Recteur de l'Académie de Dijon.
PICART... Astronomie approfondie.
FALLOT.

Professeurs honoraires... { **BÉNARD**.
VÈZES.



Professeurs... { **SAUVAGEAU**. Botanique.
VIGOUROUX. Chimie industrielle.
DEVAUX.... Physiologie végétale.
GUINCHANT. Physique générale.
RICHARD.. Chimie organique.
CHAINE.... Anatomie comparée et Embryologie.
FOCH..... Physique expérimentale.
DUPONT.... Chimie minérale.
BOUNHIOL... Zoologie et Physiologie comparée.
TROUSSET... Mécanique rationnelle.
MERCIER.... Physique P. C. N.
DAGUIN.... Géologie et Minéralogie.

Professeurs sans chaire... { **AUBEL**..... Chimie physiologique appliquée.
BOURGUEL.. Chimie générale.

Maître de conférences... **FEYTAUD**.. Zoologie.

Secrétaire... **BEAUDUN**.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A TOUS LES MIENS

A MON CHER MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DUPONT

Hommage de profonde reconnaissance.

A MONSIEUR L. GUILLET

*Membre de l'Institut,
Directeur de l'École Centrale.*

Respectueux hommage.

A MONSIEUR J. PÉRARD

Professeur à l'École Centrale.

Souvenir reconnaissant.

A MES PROFESSEURS DE L'ÉCOLE CENTRALE
ET DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE BORDEAUX

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des acides
résiniques
et en particulier de leurs dérivés azotés.

HISTORIQUE (1).

La *gemme*, ce suc oléorésineux qui s'écoule des incisions ou carres pratiquées dans l'aubier du pin, est un mélange d'une masse solide cristallisée, légèrement jaunâtre et d'un liquide visqueux. Elle est, en général, recueillie dans un pot ouvert, où elle séjourne plusieurs semaines; aussi, est-elle souillée par de l'eau, de nombreuses impuretés organiques ou terreuses. Recueillie à l'abri de l'air, la partie solide reste blanche; la coloration semble donc être due à une oxydation.

La partie solide, séparée par pression et sans chauffage, du liquide, est appelée *galipot*. L'industrie ne prépare que rarement le galipot; en général la gemme est térébenthinée c'est-à-dire fondue, lavée, décantée, filtrée; la térébenthine ainsi obtenue est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau à 140-160 degrés, qui sépare l'essence de térébenthine, qui distille, d'avec une résine, qui reste dans la chaudière. Cette résine est coulée encore chaude à 160 degrés, filtrée sur une toile fine en cuivre. Par refroidissement elle doit former une masse vitreuse, transparente (2), appelée *colophane*.

L'essence de térébenthine est constituée de carbures terpéniques. Dans la gemme, elle contient en dissolu-

(1) Vères et Dupont, *Résines et térébenthines*, Paris, 1924.

(2) G. Dupont, *L'opaque dans les colophanes* (Bull. Institut du pin, août et septembre 1923).

tion une forte proportion de résines, formant ainsi le liquide visqueux dont nous avons parlé.

La partie solide, qui fait l'objet de ce travail, peut être obtenue à l'état de galipot ou à l'état de colophane. Il est essentiel de remarquer que le galipot est obtenu sans qu'intervienne aucun traitement thermique ou chimique et que, par suite, la partie solide n'a subi, au cours de sa préparation, aucune modification, si ce n'est, comme on l'a vu, une légère oxydation. Dans la colophane, par contre, elle a pu, par un chauffage à 160 degrés, être plus ou moins transformée.

Les constituants solides des résines sont en général des acides de formule commune $C^{20}H^{30}O^2$. Ces corps ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux, dont la classification et l'exposé ont été faits par M. G. Dupont dans une conférence faite devant la Société chimique de France le 7 mai 1923 (3). De l'examen de ces recherches, ce dernier a pu tirer les conclusions suivantes :

1° On doit distinguer les constituants du galipot (acides térébenthéniques ou primaires) de ceux de la colophane (acides colophaniques), ceux-ci dérivant de ceux-là par chauffage. Dans les premiers, selon Klason, on classe : a) *les acides dextro ou α -primaire et lévo ou β -primaire* (4); que l'on extrait en particulier de la résine du *pinus pinaster Solender* ou pin maritime. Ils sont peu oxydables et donnent des sels neutres de soude cristallisés. Le premier résiste à l'action de la chaleur, le second se transforme en acide colophanique. b) *Les acides sapiniques*, très instables vis-à-vis de la

(3) G. Dupont (*Bull. Soc. chim.*, 35, 1924, p. 1209).

(4) Klason et Köhler, *Etude des acides de la résine de sapin* (*Journ. f. pr. chem.*, t. 73, p. 337-358, 1906, et *Mon. scient.*, p. 466, 1907); Köhler (*Journ. f. pr. chem.*, t. 85, p. 523 et 534, 1911, et *Mon. scient.*, p. 87 et 91, 1914).

chaleur, très oxydables, et n'ayant pas été isolés à l'état pur.

Les acides colophaniques⁽³⁾ comprennent un acide α -abiétique lévogyre ou acide abiétique de Schulz et un acide β -abiétique dextrogyre isomorphe. Les études antérieures faites sur certains acides abiétiques paraissent avoir porté sur un mélange de ces deux acides. Ces produits s'obtiennent très facilement aussi bien par l'action des acides minéraux que par celle de la chaleur sur les acides térébenthéniques.

2° Tous ces acides sont des isomères stéréochimiques ayant des propriétés chimiques et physiques extrêmement voisines. Ils sont, pour la plupart, isomorphes⁽⁶⁾ et, par suite, syncristallisent; aussi bien, deux acides résiniques, même non isomorphes, ont des formes cristallines suffisamment voisines pour syncristalliser partiellement, fournissant ainsi des cristaux sans forme bien définie. Aussi, la séparation des acides résiniques est-elle très laborieuse.

3° Ces corps sont en général très oxydables à l'état solide comme en solution. Les produits d'oxydation sont des corps amorphes, solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther de pétrole, ce qui les distingue nettement des acides résiniques; leur sel de soude très soluble dans l'eau est toujours très coloré. Pour éviter la formation de ces acides oxydés, qui constituent une impureté très gênante dans les recherches, il est bon de les conserver à l'état solide sous vide ou dans

(3) Köhler, *loc. cit.*, et Schulz, *Isomérisation optique des acides abiétiques* (*Chem. Zeit.*, 1917, et *Mon. scient.*, t. 10, p. 108, 1920).

(6) A. Duffour, *Introduction à l'étude de la constitution des résines de conifères* (*Soc. des Sc. de Bordeaux*, P. V., p. 37, 1919) et *Observations cristallographiques sur quelques acides résiniques obtenus par M. G. Dupont*, *Soc. des Sc. de Bordeaux*, P. V., p. 79, 1920.

l'eau; lorsqu'ils sont en solution, l'addition d'un anti-oxygène est assez efficace.

4° Les acides résiniques sont toujours accompagnés d'une faible quantité (3 p. 100) d'un produit insaponifiable, les résènes (7), provenant sans doute en majeure partie d'une oxydation de l'essence.

De nouveaux travaux ont été alors entrepris par M. G. Dupont et ses élèves, qui ont apporté des précisions sur l'étude et les propriétés des acides résiniques, et dont voici les résultats :

Le galipot du *pinus alepensis* ou pin d'alep contient un unique constituant sapinique l'*acide alépique* (8), que l'on peut isoler par cristallisations fractionnées dans des solvants parfaitement neutres en présence d'un anti-oxygène tel que l'hydroquinone. Sur chaque fraction, on mesure le pouvoir rotatoire, la dispersion rotatoire, le point de fusion, et on détermine la forme cristalline. Sous l'action d'un acide minéral en solution alcoolique, par exemple, l'acide alépique s'isomérisé en acide abiétique de Schulz; la courbe du pouvoir rotatoire en fonction du temps d'isomérisation passe par un minimum, révélant ainsi la formation d'un acide intermédiaire appelé l'*acide alépagiétique*. Notons que le même acide alépique a été retrouvé dans le galipot du *pinus Laricio* Poiret par M. G. Rouin (9).

Des sels de soude cristallisés tirés du galipot du pin maritime, M. G. Dupont (10) a isolé et défini les deux

(7) V. travaux de Tschirch dans *Arch. d. Pharm.*, t. 238, 240 et 241, ou *Mon. scient.*, t. 15 et 18.

(8) G. Dupont, *Sur les constituants de la gomme d'Alep* (*Bull. Soc. chim.* [4], t. 33, p. 879 et 890).

(9) G. Rouin, *Les constituants acides de la résine du pin Laricio* (*Bull. Institut du pin*, n^{os} 10 et 11).

(10) G. Dupont, *Les constituants cristallisés de la gomme du pin maritime, I. Les acides pimariques* (*Bull. Soc. chim.* [4], t. 29, p. 718, 1921).

acides dextropimarique et lévopimarique; tandis que le premier résiste à l'action isomérisante d'un acide minéral, le second donne, comme précédemment, de l'acide abiétique⁽¹¹⁾ après s'être d'abord transformé en *acide pimarabiétique*. Ces deux acides ont été retrouvés par M. G. Rouin dans le galipot du pin Laricio.

Il ressort de ces recherches que les acides térébenthéniques peuvent se retrouver dans divers galipots et qu'ils conduisent pour la plupart à un même acide : l'acide abiétique de Schulz⁽¹²⁾. Pour la première fois étaient précisés la provenance et le mode d'obtention de cet acide pur dont on a pu alors prendre les caractéristiques physiques :

Point de fusion :	173°.
Pouvoirs rotatoires :	$[\alpha]_D = -109^{\circ} 5$.
	$[\alpha]_T = -163^{\circ} 0$.

De même que les acides minéraux, la chaleur produit la transformation des acides primaires; ceci a amené M. G. Dupont à rapprocher la colophane des verres et à la considérer comme une solution solide de tous les acides qui se forment au cours de l'isomérisation; plusieurs isomorphes en présence sont nécessaires pour obtenir l'état vitreux : aussi dans la colophane d'Alep chauffée assez longtemps pour qu'elle contienne une forte proportion d'acide abiétique se forme-t-il facilement des cristallisations de cet acide.

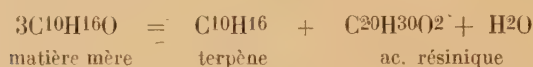
(11) G. Dupont, *Ibid.*, II, *Isomérisation de l'acide lévopimarique* (Bull. Soc. chim. [4], t. 29, p. 726, 1921).

(12) G. Dupont et R. Uzac, *Sur l'identité des acides abiétiques tirés des diverses colophanes* (Bull. Soc. chim. [4], t. 35, p. 394).

Relations entre les constituants de l'essence et les acides d'une même résine.

Nous avons vu plus haut que terpènes et acides résiniques se trouvaient toujours en présence dans les gemmes. M. G. Dupont a émis l'hypothèse (13) que ces deux constituants liquide et solide provenaient d'une même matière mère, probablement une aldéhyde de formule $C^{10}H^{16}O$, dont l'existence dans les canaux résinifères du sapin avait été soupçonnée par Köhler.

La réaction serait :



Une molécule d'acide résinique provenant de la condensation de 2 molécules de matière mère avec oxydation et déshydratation.

Cette hypothèse a trouvé plusieurs vérifications : la proportion d'essence contenue dans une gemme recueillie à l'abri de l'air est conforme à la réaction ci-dessus; la gemme d'Alep qui ne contient qu'un terpène, le pinène, ne contient qu'un acide, l'acide alépique.

Insistons plus particulièrement sur la vérification fournie par la gemme du pin maritime, qui fait l'objet d'une partie de ce travail.

L'essence contient 70 p. 100 de pinène pour 30 p. 100 de nopinène. En admettant une matière mère propre à chacun de ces deux constituants, il doit y avoir :

30 p. 100 de matière mère de nopinène : NHO.

70 p. 100 de matière mère de pinène : PHO.

(13) G. Dupont, Conférence devant la Société chimique de France, 7 mai 1923.

L'union de 2 molécules de matière mère doit donc donner 4 acides différents, dans la proportion suivante:

PPO² : 70² soit 49 p. 100.

NPO² : 70.30 — 21 p. 100.

PNO² : 30.70 — 21 p. 100.

NNO² : 30² — 9 p. 100.

Les deux derniers acides sont les deux acides, dextro et lévopimarique, qui ont fait l'objet de l'étude déjà mentionnée de M. G. Dupont. Les proportions relatives de ces acides trouvées sont sensiblement celles prévues par la théorie.

On a, enfin, pu contrôler que l'acide dextropimarique ne se rencontre que dans les gemmes contenant du nopinène; ainsi la présence d'acide dextropimarique dans la gemme du pin Laricio, révélée par M. G. Rouin, a conduit à découvrir, dans l'essence, du nopinène, qui avait échappé à une première analyse.

Objet de ce travail.

Le présent travail a pour objet :

1° D'étendre nos connaissances sur les acides térébenthéniques par l'étude complète de la gemme du pin pignon et des acides sapiniques de la gemme du pin maritime, que nous avons faite en collaboration avec M. G. Dupont.

2° D'étudier les propriétés chimiques de l'acide abiétique de Schulz dont la préparation à l'état de pureté se trouvait définitivement établie. Nous avons en particulier apporté quelques précisions sur la constitution de ce corps, indiqué le mode d'obtention et les propriétés de plusieurs dérivés azotés.

3° De montrer, avec M. G. Dupont, que l'acide abiétique n'est pas le terme ultime de l'isomérisation des

acides térébenthéniques, mais que lui-même se transforme en un nouvel acide, l'acide pyroabiétique, très différent par les propriétés physiques et les propriétés chimiques que j'ai pu mettre en évidence. Cet acide nous semble devoir être rapproché de l'acide β - ou dextro-abiétique.

PREMIERE PARTIE

SUR LES CONSTITUANTS ACIDES DES RESINES

I. — *Résine du pin maritime* (*Pinus pinaster* sol.).

Nous avons vu que cette résine contient deux groupes d'acides :

1° Les acides pimariques, dont les sels de soude sont cristallisés et peu solubles dans l'eau;

2° Des acides sapiniques, dont les sels de soude amorphes sont solubles dans l'eau.

Les acides pimariques ont, comme il a été dit, été isolés et étudiés par M. G. Dupont; ils sont au nombre de deux : l'acide dextropimarique de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +75^\circ 4$ fondant à 211-212 degrés ne subit pas l'action isomérisante des acides minéraux. L'acide lévopimarique de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -282^\circ 4$ fondant à 150-152 degrés s'isomérisé en acide abiétique, la courbe d'isomérisation présentant un minimum $[\alpha]_D = -76^\circ$. Les proportions de ces corps trouvées par l'expérience sont sensiblement celles que prévoit l'hypothèse de M. G. Dupont.

Selon cette même hypothèse, la résine du pin maritime doit contenir, en outre, deux autres acides qui doivent prendre rang parmi les acides sapiniques; l'un d'eux provenant de l'association P-PO₂ de deux molécules de matière mère du pinène P-OH devrait s'iden-

tifier à l'acide primaire unique de la gemme d'Alep, l'acide alépique, qui, lui aussi, correspond au pinène seul.

L'expérience a confirmé en tous points ces prévisions; l'acide sapinique le plus abondant s'identifie, par ses caractéristiques, sa forme cristalline et l'allure de son isomérisation chlorhydrique, avec l'acide alépique; mais il est accompagné d'un deuxième acide, isomorphe de lui, d'ailleurs, qui s'en distingue nettement par ses caractères physiques. L'isomorphisme de ces deux corps, joint à leur grande similitude de propriétés et à leur instabilité, rend très difficile leur séparation et explique pourquoi ces acides sapiniques, qui sont les constituants les plus abondants de la gemme du pin maritime sont cependant les plus mal connus. On sait déjà, il est vrai, des acides sapiniques, qu'ils s'isomérisent en acide abiétique; en effet, on a vérifié que la colophane du pin maritime pouvait donner des rendements en acide abiétique atteignant 80 p. 100 (1). La présence d'acide dextropimarique et de résènes suffisant approximativement à combler les 20 p. 100 qui manquent; il en résulte que les autres constituants acides peuvent se transformer intégralement en acide abiétique.

On sait aussi que ces acides sapiniques sont très solubles dans la plupart des solvants.

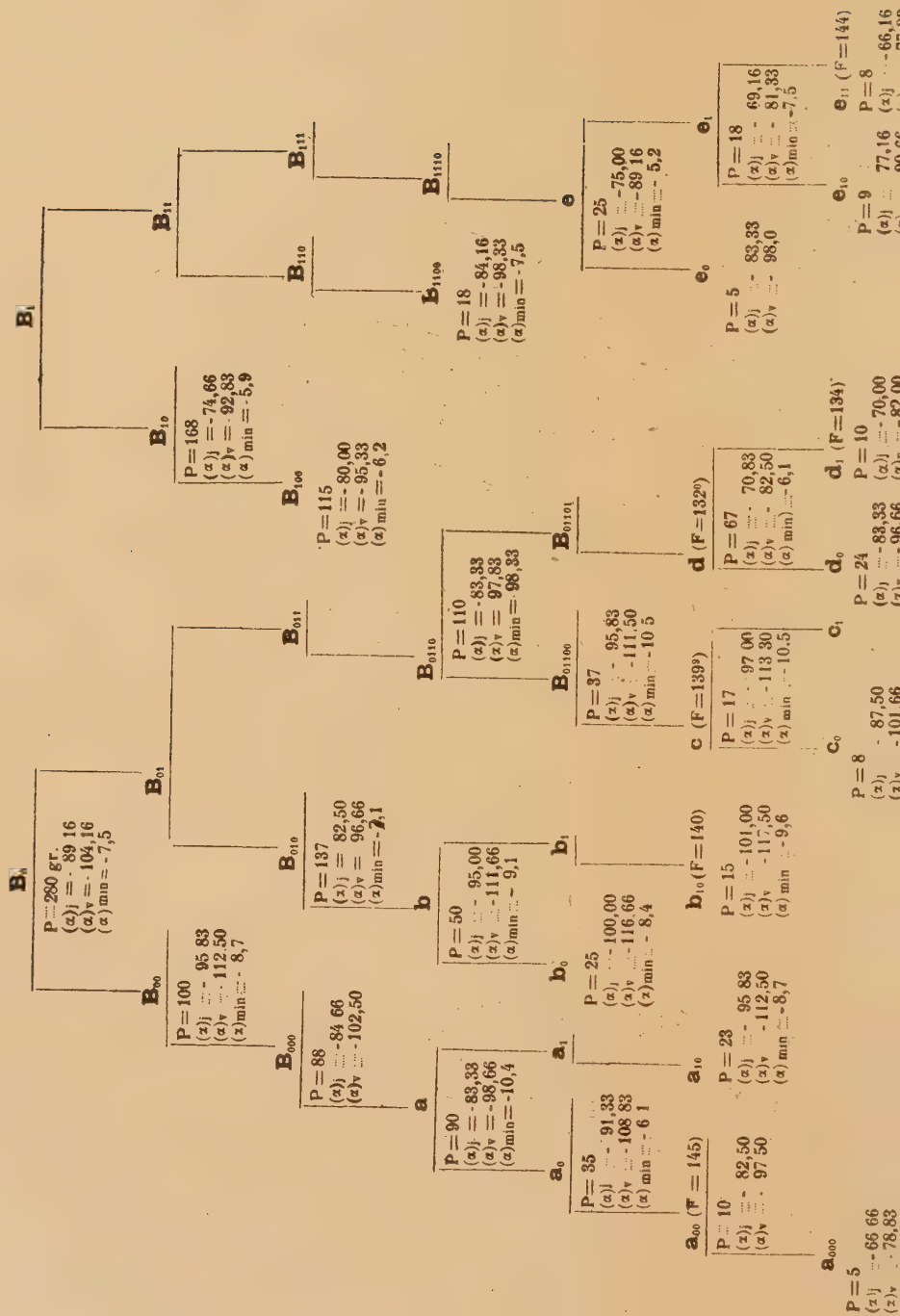
Partie expérimentale. — En raison de cette grande solubilité des acides sapiniques, dans l'essence de térébenthine en particulier, nous avons traité la gemme,

(1) Dupont, Bernettes et Desalbres (*Bull. Soc. chim.*, 1. 39, p. 488-492).

et non le galipot, de la façon suivante, pour en extraire la totalité des acides en question :

La gemme a été dissoute dans la quantité de lessive de soude à 36 degrés Be' légèrement chauffée, nécessaire à la neutralisation; la solution homogène claire est filtrée sur toile, puis additionnée d'un assez gros excès de soude. L'ensemble des savons de résine est relargué en entraînant l'essence dissoute; les acides oxydés restent en solution et sont ainsi séparés par décantation ou mieux par centrifugation. Les savons ainsi purifiés sont dissous dans l'eau tiède et concentrés par distillation dans le vide; le chauffage de ces savons peut être maintenu assez longtemps vers 50 degrés, ainsi que je l'ai vérifié, sans que l'on observe d'isomérisation rapide, tandis qu'avec l'acide pur, sans doute par l'action de son acidité propre, l'isomérisation est assez rapide à cette température. La mousse abondante qui accompagne l'ébullition rend nécessaire l'emploi d'un brise-mousse. La distillation produit, en même temps qu'une concentration de la solution, le départ de l'essence de térébenthine.

Elimination des pimarates. — La solution ainsi concentrée est très riche en soude, ce qui provoque, par refroidissement, la précipitation instantanée des savons sapiniques, tandis que la précipitation des pimarates cristallisés ne se fait que lentement. On peut séparer par décantation et centrifugation, de la liqueur mère, ce dépôt des sapinates souillé d'une petite quantité de pimarates. Ce dépôt est alors redissous dans le minimum nécessaire d'eau distillée. La solution n'étant que très légèrement alcaline, les sapinates restent en solution, tandis que précipitent en totalité, après plusieurs jours de repos, les pimarates de soude cristallisés. On filtre sur toile pour séparer ces derniers. Des eaux mères on régénère les acides sapiniques par l'action de



l'acide acétique, sans excès notable, en présence d'éther, qui dissout les acides dès leur formation, les supprimant ainsi à l'action légèrement isomérisante de l'acide acétique.

Séparation des acides sapiniques. — L'acide sapinique brut ainsi obtenu a été soumis à des cristallisations fractionnées, dans l'acétone et dans l'alcool; la précipitation était obtenue, soit par additions successives d'eau dans la solution faite au-dessous de 40 degrés, soit par évaporation dans le vide de cette solution.

Pour suivre l'état de la séparation, on détermine sur chaque fraction :

1° Le pouvoir rotatoire;

2° La courbe d'isomérisation en acide abiétique par HCl.

3 gr. de produit séché sous vide à 25-30 degrés ont été dissous dans 50 centicubes d'alcool éthylique; on a pris le pouvoir rotatoire; puis, on a ajouté à 20 centicubes de cette solution 1 centicube d'acide chlorhydrique. En suivant les variations avec le temps du pouvoir rotatoire, on constate que ce dernier décroît, passe par un minimum, puis tend, en croissant, vers la valeur du pouvoir rotatoire de l'acide abiétique de Schulz.

Pour chaque fraction, on a noté le pouvoir rotatoire de départ et le minimum. Le fractionnement que nous avons obtenu peut se schématiser comme il est indiqué dans le tableau I.

Voici, à titre d'exemple, l'allure de l'isomérisation de deux des premières fractions :

Fraction B ₀₁₀		Fraction B ₁₁₀₀	
Temps	$[\alpha]_j$	Temps	$[\alpha]_j$
0'	— 82,5	0'	— 84,16
5'	— 14,3	5'	— 21,0
10'	— 7,1	10'	— 8,4
15'	— 7,1	15'	— 7,8
20'	— 8,4	20'	— 7,5
25'	— 8,7	25'	— 8,7
1 h. 00'	— 20,0	35'	— 13,3
2 h. 00'	— 35,7	45'	— 15,7
2 h. 50'	— 42,0	7 h. 20'	— 66,0
17 h. 50'	— 65,6	24 h. 00'	— 70,0

Nous voyons que le pouvoir rotatoire (négatif) baisse en valeur absolue, passe par un minimum, et croît à nouveau pour tendre vers la valeur — 100 degrés, pouvoir rotatoire de l'acide abiétique de Schulz; le terme d'isomérisation des acides sapiniques est donc bien l'acide abiétique.

Une série de 7 cristallisations successives nous a donné finalement les fractions principales suivantes :

	a ₀₀₀	b ₀	b ₁₀	c ₀	d ₀	e ₁₀	e ₁₁
$[\alpha]_j$	— 66,66	— 100,00	— 101,00	— 87,50	— 83,33	— 77,16	— 66,16
$[\alpha]_v$	— 78,33	— 106,66	— 117,50	— 101,66	— 96,66	— 90,66	— 77,33
$[\alpha]_{\min.} + 4,3$	—	8,4	9,5	— 7,0	8,7	— 5,7	— 5,3

Sur ces résultats nous remarquons que :

1° Pour la *fraction de tête*, nous avons obtenu, par isomérisation, un minimum positif. Il y a tout lieu de penser que ce pouvoir rotatoire positif est dû à la présence d'acide dextropimarique pur dans ces fractions. Celles-ci étaient trop peu abondantes pour nous permettre d'en isoler l'acide dextropimarique pur, mais recristallisées, transformées en sels de soude, elles ont donné presque quantitativement des cristaux en

paillettes nacrées; et c'est là, nous le savons, la réaction caractéristique des pimarates.

2° Des *fractions de queue*, par cristallisation lente, nous avons pu isoler des cristaux, il est vrai petits, mais ayant nettement la forme orthorhombique. Nous avons pu mesurer grossièrement les angles des faces *m* et trouvé pour cet angle :

$$mm = 53^{\circ}.$$

le point de fusion était 144 degrés.

Ces données, jointes aux valeurs du pouvoir rotatoire et de la durée d'isomérisation, permettent d'identifier cet acide avec l'acide alépique (2), dont les caractéristiques sont :

Prisme orthorhombique :

$$\text{angle } mm = 50^{\circ} 22.$$

point de fusion (mal défini) : 148 degrés.

$$[\alpha]_j = - 66^{\circ} 2.$$

$$[\alpha]_v = - 77^{\circ} 4.$$

3° *Fractions médianes* : elles présentent un maximum de pouvoir rotatoire initial pour la fraction b_{10} :

$$[\alpha]_j = - 101^{\circ} 0.$$

$$[\alpha]_v = - 117^{\circ} 5.$$

$$\text{minimum d'isomérisation } [\alpha]_j = - 9^{\circ} 5.$$

Ce maximum pourrait, de prime abord, être attribué à une proportion assez forte d'acide lévopimarique,

(2) Le minimum d'isomérisation trouvé pour l'acide alépique par M. G. Dupont est plus élevé que pour notre constituant α -sapinique (-10 degrés au lieu de $-5^{\circ}3$), mais ce fait doit sans doute être attribué à la présence d'acide alep-abiétique que, nous l'avons signalé, on ne peut éliminer complètement de l'acide alépique. M. G. Rouin, pour l'acide alépique extrait de la gemme du pin Laricio, a trouvé, de son côté, un minimum sensiblement nul.

mais cette hypothèse doit être rejetée pour trois raisons :

1° Les minima d'isomérisation devraient être plus élevés si ces fractions intermédiaires étaient des mélanges d'acide lévopimarique et d'acide alépique.

2° La forme cristalline de ces fractions intermédiaires s'identifie avec la forme alépique; ces fractions *b* et les voisines cristallisent relativement bien et donnent de petits cristaux orthorhombiques dans lesquels nous avons pu déterminer l'angle des faces *m* :

$$mm = 52^\circ.$$

3° Nous n'avons pu obtenir de sel de soude cristallisé, comme pour la fraction de tête.

Il est donc permis de conclure de l'étude des fractions médianes qu'elles contiennent un acide isomère et isomorphe de l'acide alépique : l'acide β -sapinique.

La fraction où cet acide est le plus pur est certainement la fraction *b*₁₀. En effet, pour toutes les fractions placées entre *b*₁₀ et *e*, le point de fusion est plus bas que pour ces deux fractions extrêmes. La pureté maximum sera donc pour *b*₁₀ et *e*.

Nous prendrons donc pour caractéristique de l'acide β -sapinique :

$$[\alpha]_D = -101^\circ 0.$$

$$[\alpha]_v = -117^\circ 5.$$

Point de fusion : 140 degrés.

Conclusions. — Cette étude vient donc encore vérifier qualitativement, il est vrai, les conclusions de l'hypothèse de M. Dupont sur les relations entre les constituants acides et les constituants volatils des résines de pin. Comme cette hypothèse nous avait permis de le prévoir, la gemme de pin maritime comprend

bien 4 acides, dont l'un, l'acide α -sapinique, s'identifie bien, comme on l'avait prévu, avec l'acide alépique.

Les acides α et β -sapiques enfin, évoluent, par l'action isomérisante de l'acide chlorhydrique, vers l'acide abiétique, évolution qui se fait en passant par un minimum, selon la règle générale.

II. — *Résine du pin pignon.*

Les seules résines encore étudiées quant à leurs constituants acides contiennent seulement du pinène et du nopinène. Par contre, la résine du pin pignon est presque uniquement formée de limonène. Conformément à l'hypothèse exposée plus haut, on doit s'attendre à trouver dans cette résine un constituant, soit seul, soit mélangé à ses produits d'isomérisation, et ce constituant a des chances d'être différent de ceux des essences à pinène et nopinène. C'est ce que l'expérience a vérifié, fournissant ainsi une justification nouvelle de l'hypothèse de M. G. Dupont.

Les acides de la gemme du pin pignon ont déjà fait l'objet d'une étude de Reutter⁽³⁾. Cet auteur n'a pu obtenir qu'un produit amorphe, fondant à 99 degrés, auquel il a attribué la formule $C^{17}H^{40}O^4$. Ce produit est sans aucun doute un produit d'oxydation mal défini.

Nous avons donc repris l'étude de cette gemme en employant la méthode que M. G. Dupont a utilisée pour la résine du pin d'Alep, et qui a fourni un corps cristallisé, parfaitement défini. Cette méthode consiste à précipiter graduellement par l'eau les acides de leurs

(3) Reutter (Journ. de phys. et ch. [7], 1912, t. 6, p. 289; *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 311).

solutions alcooliques faites à froid, en évitant toujours toute cause d'isomérisation et d'oxydation, et à suivre les progrès du fractionnement par le pouvoir rotatoire et l'étude des courbes d'isomérisation chlorhydrique des fractions obtenues.

Partie expérimentale. — 1 k. 740 de galipot ont été dissous dans 2 l. 170 d'alcool. Dans ce but, l'alcool était préalablement chauffé vers 40 degrés au plus, puis malaxé avec le galipot, dans un mortier, afin d'activer la dissolution; la solution obtenue était enfin filtrée rapidement sur toile. Des additions progressives d'eau ont donné les fractions successives suivantes :

A ₀	B ₀	C ₀
303 grs	182 grs	343 grs

La liqueur-mère obtenue après ces trois précipitations était chargée en essence (on a extrait 420 gr. d'essence) et en produits d'oxydation, et nous nous sommes limité à l'étude de ces premières fractions précipitées. Les échantillons prélevés sur chacune de ces trois fractions ont d'abord été suivis au point de vue de leur isomérisation par l'acide chlorhydrique. On a opéré dans chaque cas comme il a été indiqué précédemment.

On constate ici encore que le pouvoir rotatoire baisse d'abord progressivement, passe par un minimum, puis croît. On peut constater que le produit ultime obtenu au bout d'un temps très long, et plus rapidement à chaud, est de l'acide abiétique, ainsi que l'avait montré une étude antérieure (4); l'isomérisation se comporte donc d'une façon tout à fait analogue à celle des acides alépique et lévopimarique : l'acide primaire s'isomérisé

(4) G. Dupont et R. Uzac, *Sur l'identité des acides abiétiques tirés des diverses colophanes* (Bull. Soc. chim. [4], t. 33, p. 394).

pour donner d'abord un acide intermédiaire à faible pouvoir rotatoire puis, finalement, l'acide abiétique stable.

Les résultats d'isomérisation ont été les suivants :

Fraction A ₀		Fraction B ₀		Fraction C ₀	
temp.	$[\alpha]_d$	temps	α_d	temp	α_d
0	- 104°1	0	- 104°	0	- 90°
10	- 66°5	10	- 62,2	30	- 37,7
		15	- 48,8	40	- 37,8
30	- 43,8	25	- 41,2	1 ^h	- 37,9
40	- 86,5	35	- 36,5	3	- 45,2
50	- 32,6	45	- 31,9	21	- 58,6
1 ^h 10	- 30,7	1 ^h 15	- 29,9		
1.20	- 29,7	1.25	- 29,9		
1.30	- 29,7	1.35	- 29,96		
1.40	- 29,7	1.55	- 30,7		
1.50	- 30,3	2.05	- 31,5		
2.	- 30,6	5 ^h	- 41,7		
2.20	- 31,5	6.30	- 45		
2.40	- 33,3	9.30	- 65,6		
5	- 39,4				
9	- 52,6				
26	- 66,5				

Au bout de quelques jours, nous avons précipité, par l'eau, des solutions isomérisées, un acide présentant les caractéristiques suivantes :

$$[\alpha]_d = - 90^\circ.$$

$$F = 167^\circ.$$

Par recristallisation dans l'alcool, on obtient de beaux cristaux de forme abiétique. Le terme de la réaction est donc bien l'acide abiétique de Schulz, comme nous l'avons d'ailleurs précédemment signalé, de pouvoir rotatoire voisin de — 109 degrés. Le produit paraît assez homogène, puisque les trois premières fractions, qui représentent 63 p. 100 du produit initial (déduc-

tion faite de l'essence), présentent des propriétés voisines.

Le minimum d'isomérisation, en valeur absolue, nous sert de critérium pour la pureté de la fraction en acide primaire; en effet, pour les fractions B₀ et C₀, le minimum d'isomérisation est moins accentué que dans la fraction A₀; ceci signifie que ces fractions contiennent en quantité appréciable des acides déjà isomérisés. Les fractionnements ont donc été poursuivis sur la fraction la plus pure A₀ en utilisant comme nouveau solvant l'alcool méthylique et en précipitant progressivement par l'eau.

Nous avons ainsi à partir de 40 grammes de A₀ obtenu les fractions suivantes :

- 1° 1° fraction : A₀₀ 17 grs.
 2° fraction : A₀₁ 2 gr. 35.
 3° fraction : A₀₂ 5 grs.

Fraction A ₀₀		Fraction A ₀₁		Fraction A ₀₂	
temps	[α] _D	temps	[α] _D	temps	[α] _D
0	112,5	0	109,4	0.9	96,6
10	58,7	5	62,4	10	56,8
20	45,2	15	18,4	20	45,0
30	35,5	25	36,5	30	38,0
40	30,1	35	31,5	40	36,9
50	27,8	50	30,5	50	36,2
1 ^h	26,2	1 ^h	29,7	1 ^h 5	36,2
1.10	26,2	1.10	29,7	1.15	36,2
1.20	26,2	1.25	29,7	1.45	36,2
1.30	26,2	1.45	30,9	3 ^h	39,4
2.10	30,7	2.05	32,9		
		4.35	42,1		

Cette étude montre que l'alcool méthylique permet un fractionnement net de notre produit.

2° On a fait une deuxième série de fractionnements

sur 150 grammes de A_0 , après dissolution dans 540 centicubes d'alcool méthylique. On a uniquement étudié les fractions de tête.

150 gr. de A_0 dans } $\rightarrow$ 110 gr. de A'_{00}
540 cc. d'alcool.

105 gr. de A'_{00} dans } $\rightarrow$ 44 gr. de A'_{000}
240 cc. d'alcool.

40 gr. de $A'_{000} \rightarrow$ 27 gr. de A'_{0000}

Fraction A'_{00}		Fraction A'_{000}		Fraction A'_{0000}	
temps	$[\alpha]_j$	temps	$[\alpha]_j$	temps	$[\alpha]_j$
0	- 111,3	0	- 113,3	0	- 113,2
10	- 36,4	10	- 42,0		
20	- 28,3	20	- 29,2	20	
30	- 27,3	30	- 26,7		
50	- 27,3	40	- 25,3	40	- 25,1 minim.
1 ^h	- 27,3	50	- 25,3		
2.30	- 35,0	60	- 25,3		
2.80	- 35,0	1 ^h 10	- 25,5		
3.30	- 39,4	2.10	- 30,1		

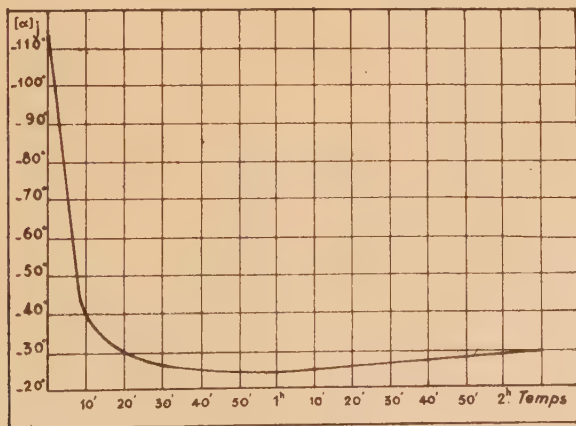


FIG. 1. — Courbe d'isomérisation de la fraction A'_{000} .

Le fractionnement paraît donc arrivé à son terme à la troisième cristallisation. Nous avons donc considéré le produit obtenu comme représentant l'un des constituants acides cherchés et nous avons déjà fait remarquer que ce constituant doit être largement dominant dans le galipot étudié.

Etude du constituant acide isolé. Acide pinéique.

L'acide ainsi isolé présente les caractéristiques suivantes :

Dispersion rotatoire :

$$[\alpha]_D = - 113^{\circ} 3.$$

$$\frac{[\alpha]_v}{[\alpha]_D} = - 1,164.$$

Point de fusion : 119-120 degrés.

Minimum d'isomérisation : — 25°3.

Produit ultime d'isomérisation, acide abiétique; sa formule chimique est donc, comme pour cet acide : $C^{20}H^{30}O^2$. Solubilité dans 100 centicubes d'alcool 96 degrés, à 15°C : 49 gr. 29.

Il cristallise, en général, dans les divers solvants en houppes cristallines formant des masses ovoïdes absolument semblables à celles données par les acides sapiniques. Nous avons pu cependant séparer quelques lamelles cristallines orthorhombiques, qui s'identifient presque avec celles données par l'acide alépique précédemment étudié.

$$mm - = 51^{\circ} 20'$$

S'il se rapproche beaucoup des autres acides térébenthéniques, les acides lévopimarique et alépique, par l'allure de son isomérisation en acide abiétique, il se distingue nettement de ces deux acides par ses constantes physiques (V. Tableau comparatif, p. 37).

Nous pouvons donc considérer ce constituant cristallisé de la gemme du pin pignon comme un acide térébenthénique nouveau, et nous lui avons, pour rappeler son origine, donné le nom d'*acide pinéique* ⁽³⁾.

Cet acide, par sa solubilité très grande et ses propriétés chimiques, se classe très près de l'acide alépique; il doit être mis à côté de cet acide, dans la classe des acides sapiniques. Comme l'acide alépique, en effet, il donne en solution alcoolique ou aqueuse des sels alcalins neutres ou acides extrêmement solubles, donnant des solutions fluides incristallisables. Une solution, dans la benzine ou l'éther de pétrole, d'acide pinéique, traitée par un excès d'ammoniac gazeux, donne un sel à aspect gélatineux, mais qui est biréfringent. Les sels de cadmium, zinc, calcium, baryum, ne sont pas précipités, en solution alcoolique, par le sel de soude de l'acide pinéique. Au contraire, les sels de Pb et d'Ag précipitent, mais à l'état amorphe.

Nous n'avons pas pu obtenir de nitrosochlorure ou de nitrosite de l'acide pinéique.

Etude de l'acide pinéabiétique. — Avec l'acide pinéique, comme avec les acides sapinique et lévopimarique, l'isomérisation de l'acide primaire se fait en deux stades : il y a formation d'un acide intermédiaire, l'acide pinéabiétique; en arrêtant, par neutralisation de l'acide chlorhydrique, l'isomérisation lorsque le pouvoir rotatoire a atteint sa valeur minimum, nous avons obtenu un acide isomorphe de l'acide abiétique et présentant des facies tout à fait semblables à ceux de

(3) C'est déjà là le nom donné par Reutter à l'un des acides extraits par lui du galipot du pin pignon, mais nous avons déjà dit que ce produit amorphe ne semble pas être un constituant défini; il ne saurait donc y avoir de confusion.

l'acide alépabiétique. Les recristallisations faisaient d'ailleurs évoluer le produit vers l'acide abiétique, montrant que ce dernier est moins soluble que l'acide pinéabiétique dans la plupart des solvants. Quoique aucun acide intermédiaire n'ait pu encore être isolé à l'état pur, on peut dire néanmoins que l'acide pinéabiétique est semblable, par ses caractères cristallographiques et ses propriétés physiques, aux autres acides intermédiaires déjà trouvés, et leur est extrêmement voisin, sinon identique.

Conclusion. — En résumé, la gemme du pin pignon contient en grosse proportion un acide particulier nettement différent, par ses caractères physiques, des acides primaires sapiniques déjà connus. Néanmoins, il présente, par ses propriétés chimiques, de grandes analogies avec l'acide alépique et les acides sapiniques de la gemme du pin maritime, dont l'étude est exposée ci-dessus.

III. — *Etude des acides intermédiaires.*

Tous les acides térébenthéniques étudiés jusqu'ici, l'acide dextropimarique excepté, ne se transforment, par isomérisation chlorhydrique, en acide abiétique, qu'en passant par un stade intermédiaire auquel nous avons donné un nom particulier, supposant implicitement qu'il constituait bien une individualité chimique. Nous allons montrer qu'effectivement, de toutes les hypothèses que peut soulever ce corps, seule cette dernière est justifiée

1° *Le stade intermédiaire n'est pas une combinaison de l'acide avec l'acide chlorhydrique.* — M. G. Dupont avait déjà montré que l'acide chlorhydrique n'agissait

que comme catalyseur dans la transformation de l'acide lévopimarique en acide pimarabiétique, puisque le minimum d'isomérisation restait le même lorsqu'on réduisait la proportion de HCl jusqu'à en mettre des fractions de molécule, par molécule d'acide primaire. Nous avons vérifié par ailleurs, pour les différents acides sapiniques, que le minimum se produisait également avec l'acide nitrique ou en dissolvant l'acide primaire dans l'acide acétique.

2° *L'acide intermédiaire n'est pas une association d'acide primaire et d'acide abiétique.* — Nous avons vérifié ce fait en prenant les pouvoirs rotatoires de mélanges divers d'un acide primaire (acide pinéique et alépique) et d'acide abiétique. L'association devrait être révélée par une brisure de la courbe des pouvoirs rotatoires, en fonction du pourcentage de l'un des deux acides. Or, nous avons trouvé une droite conforme à la loi de Biot relative au mélange de deux corps inertes l'un vis-à-vis de l'autre.

3° *Le produit intermédiaire n'est pas une combinaison d'acide primaire avec le solvant sous l'action du catalyseur acide.* — Nous avons, pour le montrer, étudié l'isomérisation dans divers solvants pour un même échantillon d'acide primaire. Ainsi, l'acide pinéique nous a fourni les chiffres suivants :

	Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$		Conc. en HCl.	Temps néces. pour obtenir le minimum.
	Départ.	Minimum.		
Alcool méthylique.	— 73°	— 21°	5 %	30'
Acétone.	— 68°	— 8°7	4 %	5'
Éther de pétrole . .	— 55°	— 5°	»	»
Éther sulfurique . .	— 56°	— 25° (6)	»	4 h.

(6) Cette détermination a été faite en saturant de HCl sec la solution étherée d'acide, car l'addition à cette dernière solution de HCl

Dans d'autres solvants (acide acétique, benzine, tétrachlorure de carbone, etc.), nous avons observé également une chute du pouvoir rotatoire, mais le brunissement de la solution ne nous a pas permis de suivre cette chute jusqu'au minimum. Il résulte de ces observations que le stade intermédiaire à bas pouvoir rotatoire qui se produit même dans les solvants inertes CCl_4 , éther de pétrole) ne peut être attribué à une action propre du solvant.

Le premier et le dernier de ces points trouvent d'ailleurs leur vérification dans l'expérience suivante, où nous avons produit l'isomérisation en ne faisant intervenir ni solvant ni catalyseur :

De la colophane d'Alep a été chauffée à 200 degrés. Nous avons suivi son isomérisation en prenant les pouvoirs rotatoires d'échantillons prélevés à intervalles réguliers.

Temps.	$[\alpha]_j$	$[\alpha]_v$
0 min.	— 24°20	— 25°00
5 »	— 41,6	— 42,4
10 »	— 44,2	— 42,2
15 »	— 46,0	— 47,4
20 »	— 48,6	— 44,0
25 »	— 23,0	— 25,6
35 »	— 26,0	— 30,0
45 »	— 29,4	— 33,6

Le produit obtenu par cristallisation de la colophane chauffée 10 minutes ($[\alpha]_j = -44^{\circ}2$) a bien la forme cristalline de l'acide alépabiétique.

dans l'éther produit toujours un louche, qui rend toute détermination impossible. La valeur — 25 degrés trouvée pour $[\alpha]_j$ correspond par suite, ici, à un produit évolué au delà du minimum; mais, l'inexistence de ce minimum n'en est pas moins démontrée.

L'expérience peut être répétée sur les acides pinéique et lévopimarique.

Le minimum se produit donc encore dans ce cas, ce qui démontre la non-influence du solvant et de l'acide isomérisant.

Nous pouvons donc dire avec certitude maintenant que le produit intermédiaire est isomère et isomorphe de l'acide abiétique. On ne saurait dire si tous les acides intermédiaires sont identiques car, étant plus solubles que l'acide abiétique qui les accompagne toujours dans les solutions, il n'a pas été possible de l'obtenir pur.

Conclusions.

Les résultats des travaux exposés ci-dessus peuvent se schématiser par le tableau suivant, où sont réunies les caractéristiques des différents acides sapiniques connus :

	Acide alépique ou α -sapinique.	Acide β -sapinique.	Acide pinéique.
	—	—	—
Point de fusion	144°-148°	140°	119°-120°
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$.	— 66°2	— 101°	— 113°3
Min. d'isomérisation.	— 5°3	— 9°8	— 25°3
Cristaux	Orthor. mm 34°	Orthor. mm 32°	Orthor. mm 31°2

Nous avons par conséquent isolé deux acides sapiniques nouveaux et montré l'identité de l'acide α -sapinique avec l'acide alépique. Tous ces acides isomères en $C^{20}H^{30}O^2$ présentent de grandes similitudes de propriétés et se transforment par des processus identiques en un même acide, l'acide abiétique.

L'intérêt de ces résultats est également de montrer le bien-fondé de la théorie sur les relations existant entre les constituants acides et les terpènes d'une même

gemmé; ainsi que cette hypothèse le faisait prévoir, nous avons trouvé que :

1° L'acide pinéique correspondant au limonène, se différencie des autres acides sapiniques.

2° La gemme du pin maritime contient, outre deux acides pimariques, deux acides sapiniques, dont l'un est identique à l'acide alépique.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ACIDE ABIETIQUE

Introduction.

Préparation de l'acide abiétique pur. — Nous avons vu dans le chapitre précédent que la plupart des acides primaires contenus dans la résine conduisent, par isomérisation chlorhydrique, à l'acide abiétique; pour obtenir ce dernier il suffit donc de dissoudre dans l'alcool du galipot ou mieux de la colophane et de traiter cette solution à l'ébullition par une quantité convenable d'acide chlorhydrique (1). Par refroidissement, l'acide abiétique doit cristalliser.

Il est essentiel de noter, cependant, que la durée d'isomérisation et la quantité d'acide chlorhydrique introduite ne sont pas indifférentes. L'étude des conditions optima d'isomérisation est basée sur le fait suivant(2) : seul parmi tous les acides résiniques l'acide abiétique $C^{20}H^{30}O^2$ donne un sel-acide de soude $(C^{20}H^{30}O^2)^3$, $C^{20}H^{29}O^2 Na$ cristallisé insoluble dans l'alcool; la quantité de ce sel formé, après séchage et pesée, fournit une mesure du rendement de l'opération.

(1) G. Dupont et R. Uzac, *L'acide abiétique* (Bull. Institut du pin, n° 43, juin 1925).

(2) G. Dupont, A. Bernettes et L. Desalbres (Bull. Soc. chim., t. 39, p. 488-492).

en acide abiétique. On a pu montrer ainsi que la quantité d'acide chlorhydrique à employer était de 3 centicubès de la solution du commerce pour 100 grammes de colophane et que sa durée d'action devait être de 15 minutes. Le rendement en acide abiétique doit alors atteindre 74 p. 100 avec la colophane du pin maritime et 84,5 p. 100 avec la colophane d'Alep.

La formation de ce sel-acide a permis d'améliorer le mode de préparation de l'acide abiétique : en effet, après avoir préparé ce sel et l'avoir soigneusement essoré, nous avons un corps pur duquel ont été enlevés, par la liqueur-mère, les impuretés et les acides plus solubles différents de l'acide abiétique tels que l'acide dextropimarique de la colophane du pin maritime. Le sel-acide est ensuite mis en suspension dans l'alcool, traité à l'ébullition jusqu'à dissolution par un gros excès d'acide acétique. Par refroidissement, il se dépose des cristaux d'acide abiétique que l'on essore. Plusieurs cristallisations dans l'alcool sont nécessaires pour obtenir un corps pur.

Propriétés physiques de l'acide abiétique. — L'acide abiétique fond à 173 degrés, le pouvoir rotatoire le plus élevé obtenu est

$$[\alpha]_D^{20} = -109^{\circ} 5.$$

$$[\alpha]_D^{25} = -162^{\circ} 0.$$

$$\text{Dispersion rotatoire} : 1,131.$$

Il est à remarquer que le pouvoir rotatoire varie considérablement avec le solvant. Nous en verrons la raison probable dans le travail qui va suivre.

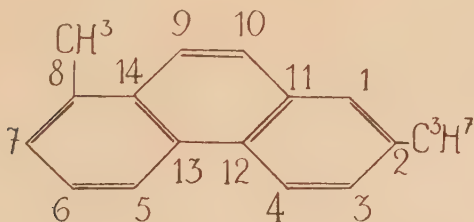
L'acide abiétique donne des cristaux orthorhombiques solubles dans la plupart des solvants organiques.

Constitution de l'acide abiétique. — L'acide abiétique est un véritable acide et non un phénol, comme

l'ont vu Tschirch et Studer⁽³⁾; il donne en effet des sels, un chlorure d'acide et des éthers.

C'est un corps non saturé, qui semble posséder deux doubles liaisons. En effet, on a pu obtenir par hydrogénation catalytique l'acide dihydroabiétique et l'acide tétrahydroabiétique⁽⁴⁾. Il s'oxyde avec une grande facilité à l'air. Par ailleurs, l'oxydation permanganique en milieu alcalin a fourni à Lévy un acide tétrahydroxyabétique⁽⁵⁾ cristallisé, que M. G. Rouin a pu préparer en cristaux suffisamment beaux pour en donner les caractères cristallographiques.

L'acide abiétique a un noyau hydrophénanthréni-que. En effet, lorsqu'on distille cet acide ou les huiles de résine qui en dérivent, avec du soufre⁽⁶⁾, on obtient du rétène, qui est un méthylisopropylphénanthrène de formule probable⁽⁷⁾.



(3) Tschirch et Studer (*Arch. d. Pharm.*, t. 241, p. 493-522, et *Mon. scient.*, t. 18, p. 599, 1904):

(4) Tschugaeff et Tearu, *Etude de l'acide pimarique* (*D. ch. G.*, t. 46, p. 1769; *Mon. scient.*, t. 6, p. 436, 1916).

Rusznicka et Meyer, *Sur la connaissance de l'acide abiétique* (*Helv. chem. Acte*, t. 5, p. 315, 1922; *Bull. Soc. chim.*, t. 32, p. 1762).

(5) Lévy, *Colophane d'Amérique* (*D. ch. G.*, t. 42, p. 4305-4308, 1909, et *Mon. scient.* [5], t. 4, p. 518, 1911; *D. ch. G.*, 1927, p. 1924; 1928, p. 617).

(6) Renard, *Bull. Soc. d'encouragement*, t. 83, p. 502, 1884.

(7) Bamberger et Hooker, *Ann.*, 1885, t. 229, p. 402; Fortner, *Monatshefte*, 1904, t. 25, p. 452; Lux, *de*, t. 763, 1908; Boucher, *Ann. chem. soc.*, 1910, t. 32, p. 374.

L'acide abiétique est donc un acide méthyldécahydorrétène carbonique. Quelle est, dans cet acide, la position des chaînes latérales et des doubles liaisons? On a l'habitude de donner au C^3H^7 et à un des CH^3 la place qu'ils occupent dans le rétène. L'autre CH^3 doit être dans une position telle que son enlèvement soit nécessaire pour créer la double liaison du rétène. Il doit donc être sur un des carbones tertiaires de la molécule, mais ne doit pas se trouver à côté d'une des liaisons éthyléniques existant dans l'acide abiétique.

Par contre, le groupe CO^2H qui, après transformation en alcool et déshydratation, forme un CH^3 qui reste par distillation sur le soufre, n'est pas un de ces carbones tertiaires (8).

Telles sont les seules conclusions qu'ont permis de tirer les résultats expérimentaux acquis jusqu'ici.

Les propriétés chimiques de l'acide abiétique sont encore bien mal connues, puisque d'une part sa formule est imprécise et que, d'autre part, on n'avait aucun moyen pratique de le préparer à l'état pur.

Signalons, outre les travaux que nous venons d'exposer au sujet de l'établissement de sa constitution, des études relatives à l'action de SO^4H^2 (9), qui n'a conduit à aucun dérivé cristallisé, et à l'action de NO^3H (10), sur laquelle nous reviendrons.

Enfin, Aschan, Fontel et Simola ont obtenu un nitroschlorure, nitrosite et nitrosate permettant de caractériser l'acide abiétique.

(8) Bunbury, *The chemical Age*, vol. IX, n° 233, p. 650 et 678, et G. Dupont, Conférence devant la Société chimique.

(9) Johansson, *Etude de l'acide abiétique* (*Arch. f. min. geol.*, t. 6, n° 49, juillet 1917, et *Mon. scient.*, t. 44, p. 73, 1921); Grün et Winkler, *Action de SO^4H^2 sur la colophane* (*Chim. ind.*, t. 2, p. 1338, 1919).

(10) Johansson, *loc. cit.*

Notre travail sur l'acide abiétique comprend deux parties :

La première partie, faite en collaboration avec MM. G. Dupont et G. Rouin, est consacrée à l'étude de l'acide abiétique lui-même et de ses sels. Nous montrons que de nombreuses anomalies trouvées au cours de recherches antérieures s'expliquent par le fait que l'acide abiétique défini plus haut n'est en réalité qu'un hydrate de formule probable $(C^{20}H^{30}O_2)^3 \cdot H_2O$, qui, par chauffage, perd son eau pour donner ce que nous appellerons l'acide abiétique anhydre $C^{20}H^{30}O^2$. La mesure des caractéristiques physiques de cet acide nous a amené à étudier l'influence du solvant sur la valeur du pouvoir rotatoire et la formation d'associations moléculaires que M. G. Dupont avait déjà mise en évidence.

La seconde partie concerne l'étude de dérivés azotés nouveaux de l'acide abiétique; nous indiquons les modes de préparation de plusieurs dérivés nitrés et étudions leurs propriétés chimiques ainsi que celles des différents corps qui en dérivent.

Ce travail doit nous permettre d'apporter quelques précisions à la constitution de l'acide abiétique.

I

LES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES DE L'ACIDE ABIÉTIQUE

a) Sur l'eau d'hydratation de l'acide abiétique. --- Précisons les anomalies que nous avons relevées dans les travaux antérieurs effectués sur l'acide abiétique, au sujet du poids moléculaire de cet acide, de ses formes cristallines et d'un soi-disant anhydride abiétique.

1° *Poids moléculaire.* — La formule adoptée maintenant $C^{20}H^{30}O^2$ a longtemps été contestée, et certains auteurs tels que Mach⁽¹¹⁾ lui préféreraient la formule $C^{19}H^{28}O^2$. D'autre part, les mesures cryoscopiques et ébullioscopiques d'Ellingson⁽¹²⁾ donnent des poids moléculaires très inférieurs à ceux que laissent prévoir la formule $C^{20}H^{30}O^2$. Dans l'acide acétique, il trouve des valeurs voisines de 270, et dans la benzine, où se produisent des associations bimoléculaires, des valeurs oscillant entre 520 et 530.

2° *Formes cristallines.* — En ce qui concerne les formes cristallines de l'acide abiétique, on connaît, d'une part, les lamelles triangulaires qui se forment couramment dans l'alcool ($F = 172^\circ - 173^\circ$); d'autre part, les cristaux prismatiques obtenus par Labatut⁽¹³⁾ au sein de la colophane, après l'avoir maintenue fondue à 110 degrés pendant une heure. Labatut a en outre obtenu, par sublimation de la colophane, un constituant cristallisé en prismes orthorhombiques.

(11) Mach, *Monatsh. f. chem.*, t. XIV, p. 186, 1893, et t. XV, p. 625, 1894, et *Mon. scient.*, t. XVI, p. 339, 1902.

(12) Ellingson, *Journ. of the Am. Soc.*, t. XXVI, p. 325, 1926.

(13) J. Labatut et A. Duffour, *Cristallisation par voie sèche de la colophane landaise*, Soc. des Sc. de Bordeaux, P. V., p. 31, 1919.

3° *Anhydride abiétique*. — Certains auteurs ont prétendu que la colophane n'était composée que d'anhydrides d'acides résiniques et que, pour la faire cristalliser, un apport d'eau était nécessaire. Les résultats de Labatut, ainsi que les cristallisations que M. G. Dupont a obtenues par voie sèche, en injectant de l'acide chlorhydrique sec dans de la colophane fondue, détruisent l'hypothèse de la préexistence de l'anhydride dans la colophane.

D'autres auteurs renonçant à cette hypothèse ont, par contre, prétendu obtenir par distillation de la colophane sous vide un anhydride abiétique, en dépit d'un dégagement d'eau trop faible pour expliquer la formation de ce corps ⁽¹⁴⁾.

D'autres auteurs renonçant à cette hypothèse ont, cru préparer, en chauffant l'acide abiétique avec de l'anhydride acétique à 200 degrés, un anhydride abiétique cristallisé.

Toutes ces anomalies sont dues, nous allons le montrer sommairement (V. pour plus de détails, *Contribution à l'étude de l'acide abiétique*, par G. Dupont, G. Rouin et J. Dubourg, *Bulletin Institut du pin*, n° 35, p. 97), au fait que l'acide abiétique ordinaire ($F = 173^\circ$) est un hydrate qui, par chauffage sous vide, perd son eau de cristallisation en donnant un acide abiétique anhydre que les auteurs précédents ont pris pour l'anhydride abiétique. En effet :

1° L'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'acide abiétique déshydraté dégage une quantité d'éthane correspondant exactement à la formule $C_{20}H_{30}O_2$, tandis que son action sur l'acide abiétique

(14) Ruszicka et Sching, *Action des températures élevées sur les acides des résines de pin* (*Helv. chem. Acte*, t. 6, p. 833, 1923).

(15) Fonraubert et Pallauf, *Farb. ztg.*, 1926, t. 31, n° 33, p. 1848.

ordinaire ou la colophane dégage une quantité plus importante d'éthane, révélant ainsi la présence de 2 à 3 p. 100 d'eau de cristallisation.

2° La cryoscopie et la tonométrie de l'acide ordinaire nous ont donné, comme à Ellingson, des chiffres très inférieurs à 302 ou 604, suivant que l'on opère dans l'acide acétique ou la benzine, tandis que les mêmes mesures effectuées sur le produit déshydraté nous ont donné des chiffres très voisins de 302 ou 604.

3° L'acide déshydraté repris par un solvant anhydre cristallise en aiguilles prismatiques fondant à 151-153 degrés. Repris au contraire par un solvant aqueux (alcool-acétone) il donne les cristaux triangulaires bien connus fondant à 173 degrés. Il y a donc deux formes cristallines de l'acide abiétique, celle de l'acide anhydre et celle de l'acide hydraté.

L'acide sublimé de Labatut, ainsi que le soi-disant anhydride de Fonraubert et Pallauf, que nous avons préparés à nouveau, ne sont autre chose que notre acide abiétique anhydre.

b) Les sels cristallisés alcalins de l'acide abiétique.

— Tandis que les sels des métaux lourds de l'acide abiétique sont amorphes, on connaît des sels cristallisés alcalins :

Lévy a préparé un abiétate neutre de sodium cristallisé par l'action de l'acide sur l'éthylate de sodium (16). Par contre, MM. Dupont et Desalbres ont montré (17) que l'acide abiétique formait facilement, dans l'alcool à 95 degrés, des sels acides de sodium et de potassium, de formule $(C^{20}H^{30}O_2)_3 C^{20}H^{29}O_2M$; Maly a obtenu de même,

(16) Lévy, Brevet allemand n° 221.880, 1908.

(17) Dupont et Desalbres, *Bull. Soc. chim.*, t. 39, p. 492-495.

avec une solution aqueuse d'ammoniaque, un sel acide d'ammoniac (18).

Ainsi que le montrent ces résultats, la formation du sel neutre de sodium cristallisé nécessite un milieu anhydre, tandis qu'en présence d'eau, le sel acide seul cristallise. Il y a là une règle générale; nous avons pu en effet préparer en milieu anhydre tous les sels alcalins et en milieu aqueux tous les sels acides encore inconnus, à l'état cristallisé.

Sel acide d'ammonium. — MM. Dupont et Desalbres obtenaient, en versant une solution aqueuse d'ammoniaque dans une solution alcoolique d'acide abiétique, une gelée au sein de laquelle se développaient des cristaux prismatiques de sel neutre. Nous n'avons pu, dans les conditions indiquées, reproduire ce sel neutre; nous avons, par contre, obtenu, à partir de la gelée, des cristaux fondant à 163-165 degrés correspondant au sel acide de Maly; d'ailleurs nous avons pu préparer ce même sel directement sans passer par l'intermédiaire de l'état gélatineux; il nous a suffi d'éliminer par ébullition, de la solution alcoolique saturée d'ammoniaque, tout l'ammoniac jusqu'à disparition complète de son odeur dans les vapeurs.

L'analyse de ce sel a été faite de la façon suivante :

0 gr. 5 du produit dissous dans l'eau ont été traités par 2 centicubes de SO_4H_2 $\frac{\text{N}}{4}$. L'acide abiétique a été extrait à l'éther. Dans la couche aqueuse, une partie de l'acide sulfurique a été neutralisée par l'ammoniaque. La partie intacte a été titrée en présence de teinture de cochenille.

On a versé 44 cc. 5 de soude $\frac{\text{N}}{10}$. Donc sur les

(18) Maly, *Ann.*, t. 79, p. 97, 1864.

2 centicubes de $\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{\text{I}}$. 0 cc. 85 ont été neutralisés.

Calculé pour AH, A (NH^4) — 0,81.

L'abiétate d'ammoniac est donc un sel acide.

Sel neutre d'ammonium. — Nous avons facilement préparé ce sel cristallisé en milieu anhydre avec une solution alcoolique d'ammoniac sec dans l'alcool absolu. Les cristaux avaient l'aspect de fines aiguilles. L'obtention de ce produit sec, pour l'analyse, présentait quelques difficultés en raison de son instabilité; nous l'avons séché par chauffage dans un courant d'ammoniac bien sec et nous avons éliminé l'excédent d'ammoniac dont il était imprégné en le maintenant quelque temps sous vide à froid.

L'analyse de ce sel faite comme précédemment à donné pour 0 gr. 5, 15 cc. 6 de $\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{10}$ non saturés par NH^3 ; calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{29}\text{O}^2 \text{NH}^4$, 15 cc. 6.

La moindre trace d'eau provoque la gélification de la masse par hydrolyse du sel et mise en liberté d'ammoniaque.

Sel neutre de potasse. — Nous avons facilement préparé ce sel cristallisé, avec de la potasse fondue et de l'alcool absolu. Son analyse a été faite par simple calcination :

0 gr. 158 de sel ont donné 0 gr. 104 de CO^3K^2 , soit 20,1 %.

Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{29}\text{O}^2\text{K}$: 20,3 %.

En résumé, en présence d'eau, seuls les sels acides cristallisent, tandis qu'en milieu anhydre, on a facilement le sel neutre.

Cependant, l'eau n'est pas indispensable à la préparation du sel acide; nous avons en effet obtenu ce sel avec de l'acide abiétique déshydraté dissous dans l'al-

cool absolu dont nous avons neutralisé le quart de l'acidité par de l'éthylate de sodium.

Nous pensons donc, avec M. G. Dupont, qu'il existe, en équilibre dans la solution partiellement neutralisée, les molécules d'acide AH, de sel neutre ANa, ainsi que les divers complexes (ANa, AH), (ANa, 2AH), (ANa, 3AH)...., dont le moins soluble précipite. L'expérience montre que lorsqu'on neutralise exactement le quart de l'acidité de la solution alcoolique d'acide abiétique on a précipitation du sel ANa, 3AH. Ce produit semble être le sel d'une combinaison acide peu hydrolysable et difficilement déplacée par l'acide acétique. Il se dissout par addition d'alcali, donnant finalement le sel neutre très soluble dans l'eau, de l'acide faible $C^{20}H^{30}O^2$; un excès de soude produit dans la solution de ce sel neutre la précipitation d'un gel colloïdal.

c) Associations moléculaires avec les solvants. —

M. G. Dupont avait déjà remarqué que la nature du solvant avait une influence considérable sur la valeur du pouvoir rotatoire de l'acide abiétique. Il en est de même pour l'acide abiétique anhydre, dont le pouvoir rotatoire se trouve être, en général, inférieur à celui de l'acide abiétique.

Pour préciser ces phénomènes, nous avons fait, avec MM. Dupont et Rouin, l'étude systématique des pouvoirs rotatoires de ces deux acides dans différents solvants à diverses concentrations. Les résultats trouvés sont placés dans le tableau 2.

Solvant	Con- centra- tion	Acide hydraté		Acide anhydre	
		$[\alpha]_D$	$[\alpha]_V$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_V$
Acide acétique	7,5	- 73,2	- 84,0	- 71,2	- 81,8
	5,6	- 77,3	- 83,2	- 70,0	- 81,2
	3,7	- 83,9	- 94,8	- 72,2	- 81,6
	1,9	- 90,2	- 103,8	- 72,5	- 83,2
Benzine.....	30	- 13,8	- 17,3	- 12,0	- 14,0
	20			- 9,1	- 10,6
	15	- 7,8	- 8,3	- 5,3	- 6,1
	10			- 2,2	- 4,2
	7,5	- 3,1	- 3,46	- 0,7	- 1,6
	5			- 0,4	- 0,6
	3,75	- 0,0	- 0,0	- 0,0	- 0,0
	2,5			- 0,0	- 0,0
Xylène.....	30			- 10,6	- 11,4
	15	- 11,6	- 12,9	- 2,9	- 3,2
	7,5	- 6,5	- 7,2	- 0,0	- 0,0
	3,75	- 4,5	- 5,8	- 0,0	- 0,0
	1,9	- 0,0	- 0,0	- 0,0	- 0,0
Alcool à 95°	8	- 90,6	- 104,1	- 87,5	- 101,25
	6	91,7	- 105,0	- 89,0	- 100,0
	4	93,9	- 103,7	- 91,2	- 101,0
	2	95,0	- 105,5	- 93,5	- 104,0
	1	- 95,0	- 106,0	- 95,0	- 105,0
Alcool absolu.....	8	90,3	102,5	- 85,8	- 97,7
	6			- 86,3	- 99,1
	4			- 86,25	- 99,0
	2			- 85,5	- 99,0
	1			- 84,5	- 99,5
Acétone.....	15			- 63,6	- 73,1
	7,5	81,3	- 92,9	- 64,6	- 74,3
	3,75	- 82,4	- 83,3	- 65,3	- 74,5
	1,9	- 80,0	- 91,2	- 65,0	- 74,6
	0,9	82,6	- 93,3	- 65,1	- 73,6
Ether sulfurique.....	10	- 89,6	- 103,7	- 69,5	- 79,9
	5	- 95,0	- 109,3	- 75,0	- 86,8
	2,5	- 100,0	- 114,0	- 78,0	- 88,8
	1,25	- 104,0	- 118,0	- 84,0	- 93,2
	0,62	- 108,8	- 122,4	- 86,4	- 100,0
Sulfure de carbone.....	10	+ 20,0	+ 24,6	+ 31,25	+ 37,5
	5	+ 24,5	+ 30,0	+ 35,0	+ 42,5
	2,5	+ 24,4	+ 30,0	+ 35,0	+ 42,4
	1,25	+ 24,4	+ 31,2	+ 35,2	+ 43,5
Tétrachlorure de carbone..	10	- 52,8	- 60,5	- 47,2	- 53,7
	5	- 54,0	- 60,2	- 47,5	- 54,4
	2,5	- 54,0	- 61,8	- 48,0	- 55,0
	1,25	- 54,8	- 61,6	- 47,8	- 54,6
Pentane	2,5	- 55,2	64,0	- 45,6	- 52,0
	1,25	- 53,6	- 62,4	- 47,2	- 54,0
Ether de pétrole	6	- 46,6	- 52,5	- 45,8	- 50,5
	3	- 46,0	- 55,0	- 47,3	- 50,0
	1,5	- 46,6	56,0	- 47,0	- 50,6
	0,75			- 46,6	- 50,0
Chloroforme.....	30	- 55,1	- 63,2	- 42,5	- 48,7
	15	- 55,5	- 64,0	- 42,5	- 49,0
	7,5	- 57,7	- 65,7	- 44,0	- 52,0
	3,75	- 60,8	- 70,0	- 47,4	- 54,6
	0,9	- 73,6	- 84,8	- 51,7	- 57,1

TABLEAU II.

Ce tableau montre qu'aux mêmes concentrations, le pouvoir rotatoire de l'acide abiétique est supérieur en valeur absolue à celui de l'acide anhydre.

On pourrait croire que le pouvoir rotatoire mesuré pour l'acide anhydre n'est autre que celui de l'acide abiétique ordinaire légèrement isomérisé en une forme dextrogyre (voir 3^e partie) par la fusion que nécessite

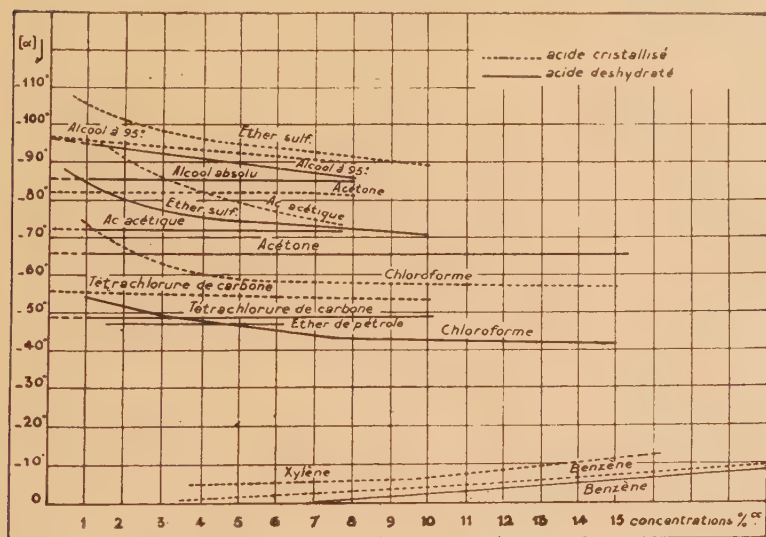


Fig. 2. — Pouvoirs rotatoires des solutions d'acide abiétique.

sa déshydratation. La comparaison des résultats obtenus dans l'alcool à 95 degrés montre qu'il n'en est rien; en effet, lorsque la concentration diminue, la forme anhydre finit par prendre le même pouvoir rotatoire que la forme hydratée, ce qui s'explique ainsi : aux faibles concentrations l'eau du solvant suffit à hydrater tout l'acide anhydre présent pour en faire l'acide ordinaire. Ceci montre en tous cas que l'isomérisation présumée a été nulle, puisqu'une simple hy-

dratation ramène le pouvoir rotatoire à sa valeur primitive.

Il est dès lors bien établi que les pouvoirs rotatoires lus sont bien, l'un celui de l'acide abiétique ordinaire, l'autre celui de l'acide déshydraté, et que ce dernier est inférieur au premier; c'est là une nouvelle preuve de l'existence de la combinaison définie plus haut.

Etudions maintenant la variation du pouvoir rotatoire avec le solvant :

Le pouvoir rotatoire propre de l'acide abiétique a été déterminé sur un bloc de cet acide fondu. Il a été trouvé égal à

$$[\alpha]_d = -49^{\circ} 7.$$

$$[\alpha]_v = -54^{\circ} 0.$$

Or si on fait une solution de concentration C d'un corps optiquement actif dans un solvant inactif et si α est la rotation lue, la formule

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{C}$$

donne le pouvoir rotatoire propre du corps. Nous devrions donc avoir sur le tableau des valeurs indépendantes de la concentration et par suite de l'état de polymérisation qui varie avec la concentration. Ces valeurs sont voisines de $-49^{\circ} 7$ et $-54^{\circ} 0$. Or, il n'en est ainsi que pour trois solvants : le pentane, l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone; les pouvoirs rotatoires de l'acide abiétique et de l'acide hydraté encadrent les valeurs précédentes (le bloc d'acide que nous avons fondu s'était en effet partiellement déshydraté). Or les 3 solvants pour lesquels le pouvoir rotatoire calculé est sensiblement égal au pouvoir rotatoire vrai sont, des solvants étudiés, ceux qui présentent à un moindre degré la faculté de donner des associations moléculaires, lesquelles sont dues, en géné-

ral, aux valences complémentaires de l'oxygène, du soufre, au noyau benzénique, etc.

Pour les autres solvants, on trouve des pouvoirs rotatoires très divers et, en général, variables avec la concentration, ces variations étant, sans doute, dues à des associations entre l'acide et les solvants : AS. De plus, dans le cas de l'éther sulfurique, par exemple, les mesures ébullioscopiques fournissent un poids moléculaire de 405 : il y a donc partiellement association des molécules dissoutes à chaud ou aux faibles concentrations, c'est-à-dire dans des conditions de facile dissociation. Nous pouvons donc penser, en nous limitant au cas simple des molécules anhydres, que nous avons en présence des molécules doubles d'acide abiétique A² avec des associations d'acide et du solvant : AS :



La loi d'action de masse donne

$$\frac{C_{AS}^2}{C_{A^2} C_{S^2}} = K.$$

Pour les faibles concentrations où C_{S²} est constant

$$\frac{C_{AS}^2}{C_{A^2}} = K_1$$

ou si x et y sont les nombres de molécules de A² et de AS par 100 centicubes de solution, α_1 et α_2 leur pouvoir rotatoire

$$\frac{y^2}{x} = K_1 \quad (1)$$

Et d'après la loi de Biot :

$$\alpha = \frac{2Mx\alpha_1 + My\alpha_2}{2Mx + My} = \frac{2x\alpha_1 + y\alpha_2}{2x + y} \quad (2)$$

Nous avons, si C est la concentration moléculaire théorique, par 100 centicubes de solution :

$$C = 2x + y \quad (3)$$

De ces trois dernières équations, on tire

$$C = K_2 \frac{\alpha - \alpha_2}{(\alpha - \alpha_1)^2}$$

courbe qui a l'allure de celle trouvée pour l'éther sulfurique. Pour de faibles concentrations, la valeur de α correspond à α_2 et est voisine de 110 degrés, tandis que pour les fortes concentrations où A_2 domine, on tend vers α_2 , pouvoir rotatoire propre de l'acide

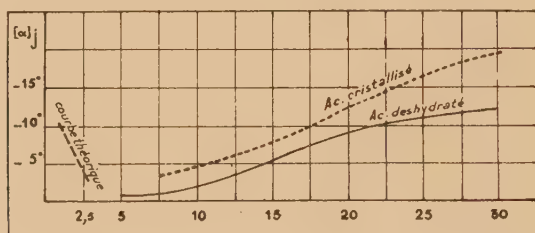


FIG. 3. — Pouvoirs rotatoires de l'acide abiétique dans la benzine.

abiétique. Le calcul, fait d'après plusieurs points de la courbe, montre, en effet, que α_2 est voisin de — 50 degrés.

Pour les solvants suivants : alcool absolu, acétone, acide acétique, la cryoscopie et la tonométrie nous donnent des poids moléculaires simples; le pouvoir rotatoire reste indépendant de la concentration; nous devons en conclure que, dans ces solutions, tout l'acide abiétique est associé aux solvants et que les différents pouvoirs rotatoires lus sont ceux des associations moléculaires AS.

Pour la benzine et le xylène, la courbe présente un point d'inflexion tandis qu'aux faibles concentrations,

le pouvoir rotatoire tend vers 0. La cryoscopie dans la benzine aux très faibles concentrations donne un poids moléculaire voisin du double du poids moléculaire théorique. La tonométrie nous donne également, pour les fortes concentrations, un poids moléculaire supérieur au double de la valeur théorique; pour les faibles concentrations, au contraire, le poids moléculaire trouvé par tonométrie tend vers la valeur théorique. Il semble donc que l'on doive supposer l'existence des molécules A, A², A⁴. Nous nous trouverions donc dans le cas d'un solvant inerte, ce qui est contraire à nos expériences, qui montrent que le pouvoir rotatoire est, dans ce cas, indépendant de la concentration. Il nous faut admettre la présence d'associations de ces molécules avec le solvant que nous écrirons AS, A²S, A⁴S; aux faibles concentrations, AS est la forme stable; aux fortes concentrations, c'est A⁴S. Les équations d'équilibre seront :



En supposant la concentration C_s constante, la loi d'action de masses donne comme précédemment

$$C = K_1 \frac{\alpha_1 - \alpha}{(\alpha - \alpha_2)^2} \quad (1') \quad \text{et} \quad C = K_2 \frac{\alpha_2 - \alpha}{(\alpha - \alpha_1)^2} \quad (2')$$

Cette deuxième équation correspond bien à la courbe (fig. 3) pour les fortes concentrations; pour les faibles, elle ne représente plus le phénomène. Nous pensons devoir attribuer cela au fait que, pour les grandes dilutions, la réaction (1) vient se superposer à la réaction (2) et devient prépondérante à la limite. La courbe $\alpha = f(C)$ résulte donc de la combinaison des deux courbes (1') et (2'), dont l'une aurait sa concavité tournée

vers les α positifs, l'autre vers les α négatifs. Mais, la précision des mesures est insuffisante pour retrouver expérimentalement la partie de la courbe théorique relative aux faibles concentrations.

Conclusion. — 1° L'acide abiétique ordinaire n'est qu'un hydrate dont l'eau suffit à expliquer les nombreuses anomalies rencontrées dans l'étude de cet acide. Par déshydratation, on obtient un acide anhydre très différent, par ses propriétés physiques et son mode de cristallisation, du produit hydraté.

2° Il existe deux catégories de sels alcalins cristallisés de l'acide abiétique : les sels neutres, que l'on n'obtient qu'en milieu anhydre, et les sels acides, que l'on prépare en milieu aqueux ou anhydre.

3° L'étude systématique des pouvoirs rotatoires, en même temps que les résultats fournis par la cryoscopie et l'ébullioscopie nous montrent que l'acide abiétique en solution se trouve, soit à l'état de combinaison moléculaire avec lui-même, dans le cas de solvants inertes tels que l'éther de pétrole, CCl_4 , soit à l'état de combinaison avec lui-même et avec le solvant, lorsque ce dernier est à noyau benzénique ou possède des atomes à valences complémentaires (O,S).

II

LES DÉRIVÉS AZOTÉS DE L'ACIDE ABIÉTIQUE

La molécule d'acide abiétique possède, comme nous l'avons exposé, plusieurs carbonés tertiaires; il est donc naturel de prévoir la possibilité d'une nitration de cet acide.

Les seuls travaux qui, à notre connaissance, ont été faits sur cette question sont ceux de M. D. Johansson (19). Cet auteur est parvenu à préparer avec un rendement de 15 p. 100 un dérivé nitré de l'acide abiétique en opérant de la façon suivante : il ajoute progressivement de l'acide abiétique pulvérisé à de l'acide nitrique fumant refroidi; la bouillie cristalline qui se forme, après essorage sur coton de verre et lavage à l'eau, a été purifiée dans l'acétone, l'alcool étant susceptible de former avec le dérivé acide un éther. Le dérivé nitré ainsi obtenu paraissait saturé, puisque son indice d'iode était nul. Ce corps était extrêmement sensible à la lumière. L'auteur a préparé, à partir de cet acide nitré, un chlorhydrate d'amine et un éther éthylique.

Notons que Johansson préparait l'acide abiétique de la façon suivante : il entraînait à la vapeur d'eau surchauffée à 220-240 degrés de la colophane chauffée à 170-190 degrés. Après un traitement approprié du produit entraîné pour en extraire les huiles formées, l'auteur obtient, par cristallisation dans l'alcool, un acide fondant entre 455 et 468 degrés, dont le pouvoir rota-

(19) Johansson, *loc. cit.*

toire $[\alpha]_D = -28^\circ 6$ était bien éloigné de celui de l'acide abiétique pur.

Nous avons repris la méthode de nitration de Johansson en employant de l'acide abiétique pur préparé comme nous l'avons indiqué. Nous n'avons obtenu qu'une quantité infime de cristaux. La majeure partie de l'acide abiétique introduit est restée en solution dans l'acide nitrique fumant; de cette solution additionnée d'eau, il s'est précipité un produit jaune incristallisable, qui, sec, explose à la chaleur. Ce corps acide donne avec la soude, la potasse, l'ammoniaque des sels rouge vif très solubles dans l'eau.

Nous avons, par contre, fait réagir l'acide nitrique sur l'acide abiétique de façon moins brutale et nous avons pu obtenir des dérivés nitrés cristallisés parfaitement stables, dont nous allons exposer la préparation et étudier les propriétés chimiques.

A. Acide dinitré. — *a) MODE DE PRÉPARATION.* — Nous avons dissous l'acide abiétique dans l'alcool éthylique ordinaire à 95 degrés G. L. en portant le tout à l'ébullition au bain-marie, et avons laissé tomber progressivement dans cette solution de l'acide nitrique ordinaire du commerce. Le rendement le meilleur (33 p. 100) a été obtenu avec les proportions suivantes:

300 grammes d'acide abiétique,
600 centicubes d'alcool,
120 centicubes d'acide nitrique ordinaire.

La réaction, douce d'abord, devient progressivement tumultueuse; lorsqu'elle a acquis franchement cet état, on la laisse se poursuivre d'elle-même en cessant le chauffage. Il est essentiel d'employer pour les quantités indiquées un ballon de 6 à 8 litres afin d'éviter

que la masse émulsionnée n'envahisse tout le ballon et ne déborde. Quand la réaction est calmée, le liquide doit être très limpide, et rouge. Par refroidissement, il se forme de beaux agglomérats de cristaux fins envahissant rapidement tout le liquide. Après essorage, la masse cristalline prend un aspect soyeux, blanc.

Au cours de la réaction il convient de ne pas trop prolonger le chauffage, car le liquide s'épaissit en prenant une teinte rouge foncée et ne laisse déposer par refroidissement aucun cristal.

Les cristaux obtenus après deux cristallisations dans l'alcool avaient les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : 162-165°.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool : $\left\{ \begin{array}{l} [\alpha]_d = -115^\circ 2. \\ [\alpha]_v = -135^\circ 9. \end{array} \right.$

Dispersion rotatoire : 1,197.

Analyse. — I. 0 gr. 206 du produit ont donné 0 gr. 4337 de CO² et 0 gr. 1303 de H²O; II. 0 gr. 218 ont donné 0 gr. 4826 de CO² et 0 gr. 1373 de H²O; III. 0 gr. 184 ont donné 0 gr. 0127 de N; IV. 0 gr. 198 ont donné 0 gr. 0150 de N. Soit pour cent :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁶ O ² (NO ²) ²
C.	60,33.	60,38	»	»	60,47
H.	7,04	7,01	»	»	6,9
N.	»	»	6,9	7,6	7,4

Le produit obtenu donne un sel de soude incolore; nous avons pris son indice d'acide en présence de phénolphtaléine :

0 gr. 1135 de substance ont été neutralisés en solution alcoolique par 2 cc. 90 de soude alcoolique $\frac{N}{10}$

Poids moléculaire trouvé M = 391;
calculé : 378;

Le produit obtenu semble donc dériver de l'acide abiétique par la substitution des groupes NO^2 à un H et à un des CH^3 , fait conforme aux résultats exposés plus loin.

Ce serait un acide décahydro-dinitro-rétène-carbonique.

Il est plus faible que le gaz carbonique, plus fort que l'acide abiétique, et ne s'oxyde pas à l'air, ni au permanganate, ce qui doit être attribué, comme on le verra, à l'influence des groupes NO^2 sur les doubles liaisons.

Autre mode de préparation. — Nous avons en second lieu fait agir l'acide nitrique sur une solution d'acide abiétique dans l'acide acétique. Le rendement optimum a été obtenu par les quantités suivantes :

40 grammes d'acide abiétique,
100 centicubes d'acide acétique cristallisable,
12 centicubes d'acide nitrique ordinaire.

Comme précédemment, l'acide nitrique est ajouté progressivement à la solution chaude d'acide abiétique.

L'attaque s'effectue par le même processus qu'en milieu alcoolique, mais plus facilement. Lorsque la réaction tumultueuse a cessé, il y a, par refroidissement, cristallisation d'aiguilles prismatiques mieux formées que dans le cas précédent. Ces cristaux s'identifient au produit obtenu dans l'alcool : même point de fusion, même indice d'acide, etc.

Cette identité des produits préparés dans l'alcool et l'acide acétique montre que le dérivé nitré préparé par cristallisation de sa solution alcoolique n'a pas été éthérifié.

L'acide dinitré préparé par nous, en raison de ce fait, de ses propriétés physiques, de sa stabilité par-

faite à la lumière, se distingue donc très nettement de celui de M. D. Johansson, qui a pour caractéristiques :

$$F = 178^{\circ} - 184^{\circ},$$

$$[\alpha]_D = -44^{\circ} 25,$$

et qui est très sensible à l'action de la lumière.

b) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'ACIDE DINITRÉ. —

1° *Sels cristallisés.* — *Sel de sodium.* — Si l'on neutralise par la soude l'acide dinitré mis en solution dans l'alcool, on obtient une précipitation abondante de cristaux de sel de soude. Ce sel est insoluble dans les solvants organiques : alcool, éther sulfurique, benzène, acétone, éther de pétrole, etc.; il n'est que très peu soluble dans l'eau, au point que 20 grammes de ce sel n'ont pu être mis en dissolution dans 10 litres d'eau. Les cristaux ont sur l'essoreuse un aspect nacré. Ce corps a été analysé en pesant le résidu de sa calcination :

Pour 0 gr. 508 du corps, on a obtenu 0 gr. 064 de cendres, soit 12,6 p. 100.

Calculé pour :

$$\text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{O}_2 (\text{NO}_2)_2 \text{Na} : \frac{106}{2} \text{ de } \text{CO}_3\text{Na}_2, \text{ soit } 13,2 \text{ p. } 100.$$

Sel de potassium. — Avec la potasse, nous avons obtenu le même dépôt cristallin de sel neutre.

Sel d'ammoniaque. — L'ammoniaque en solution aqueuse donne, avec une solution alcoolique d'acide dinitré, une prise en masse cristalline analogue aux précédentes. Le dosage de ce sel insoluble, comme les autres, dans les solvants organiques et dans l'eau, a été fait de la façon suivante : 0 gr. 5 du sel ont été mis en suspension dans l'eau et traités par 2 centicubes de SO_4H_2 N/l. L'acide libéré a été extrait à l'éther; on a dosé volumétriquement :

1. L'acide extrait dans la couche étherée. Versé

12 cc. 5 de soude alcoolique N/10, soit 0 mol. 00125.
Calculé pour :

$$C^{19}H^{25}O^2 (NO^2) 2NH^4 \frac{0,5}{395} = 0,00126;$$

2. L'acide sulfurique non combiné à l'ammoniaque libéré; versé 9 centicubes de soude N/40;

$$\frac{20 - 9}{10000} = 0,0011.$$

Sel de zinc. — La solution alcoolique de l'acide dinitré a été maintenue à l'ébullition en présence d'un excès de poudre de zinc. La solution bouillante a été filtrée et a laissé, par refroidissement, se former de fines aiguilles cristallines de sel de zinc.

Pour 0 gr. 348 de sel, on a trouvé 0 gr. 035 de ZnO, soit 10 p. 100.

Calculé pour :

$$[C^{19}H^{25}O^2 (NO^2)_2]^2 Zn : \frac{65 + 16}{819} = 9,8 \text{ p. } 100.$$

Sel de magnésium. — La solution de l'acide dinitré dans l'éther sulfurique neutre a été portée à l'ébullition avec des copeaux de magnésium. Après décantation et filtration, nous avons eu un abondant dépôt de sel neutre de magnésium. Pour 0 gr. 280 du sel, on a trouvé : 0 gr. 013 de MgO, soit 4,6 p. 100.

Calculé pour :

$$[C^{19}H^{25}O^2 (NO^2)_2]^2 Mg : \frac{23,3 + 16}{778} = 5,2 \text{ p. } 100.$$

2° *Ether méthylique de l'acide dinitré.* — Le sel de soude de l'acide dinitré a été mis en suspension dans l'alcool et traité par un gros excès, 30 p. 100 de sulfate diméthylique parfaitement neutre. On a porté le tout à l'ébullition au bain-marie pendant trois heures. Le contenu a été versé dans l'eau, et l'éther méthy-

lique extrait par l'éther sulfurique. La couche éthérée a été lavée à l'eau à plusieurs reprises, pour éliminer aussi complètement que possible le sel de soude n'ayant pas réagi. Après évaporation de l'éther, la masse cristalline a été reprise par l'alcool; il s'est formé des cristaux fondant à 135-138 degrés, assez solubles dans l'alcool chaud. Ils étaient parfaitement neutres et ne laissaient pas de cendres.

Indice de saponification :

0 gr. 390 du corps ont été saponifiés par 19 centicubes de soude N/10 alcoolique pendant quatre heures à ébullition.

Versé 9 centicubes 3 de $\text{SO}_4\text{H}_2 \frac{\text{N}}{10}$, soit 9 cc. 7 de soude ayant servi à la saponification.

Le poids moléculaire trouvé est :

$$\frac{3900}{97} = 402.$$

Poids moléculaire calculé pour :

$$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_2 (\text{NO}_2)_2 \text{CH}_3 = 392.$$

3° *Chlorure d'acide*. — Nous avons essayé de faire le chlorure de l'acide dinitré avec PCl_5 ou le chlorure de thionyle; l'acide dinitré a résisté à cette action; nous attribuons ce fait au voisinage du groupe CO_2H avec l'un des groupes NO_2 , l'acide abiétique réagissant avec grande facilité dans les mêmes conditions sur les deux agents chlorurants. Cela est d'ailleurs en accord avec l'acidité de l'acide dinitré, plus forte que celle de l'acide abiétique.

4° *Action du brome*. — Le brome s'est montré inactif vis-à-vis de l'acide dinitré. Nous avons dissous ce corps cristallisé dans du brome pur, sans aucun solvant. Nous avons repris le tout par l'acide acétique et le tétrachlorure de carbone; l'acide dinitré a recris-

tallisé sans avoir réagi. Cette résistance à l'addition doit être attribuée au fait que les groupes NO_2 fixés sur la molécule se trouvent aux extrémités des deux liaisons éthyliques de l'acide abiétique (20).

B. Réduction du dérivé dinitré, acide monoaminé.

— L'acide dinitré a été hydrogéné par le zinc et l'acide acétique. 20 grammes d'acide nitré ont été mis en solution dans 300 centicubes d'acide acétique cristallisable. Le tout a été porté à ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On a ajouté progressivement 40 grammes de zinc en poudre.

La solution, claire d'abord, est devenue brunâtre au fur et à mesure de l'hydrogénation, pendant que se formaient des quantités abondantes de vapeurs nitreuses. La solution chaude a été filtrée sur toile, dès que ce dégagement fut terminé. L'acide acétique a été en majeure partie distillé au bain de paraffine, à une température inférieure à 150 degrés, de façon à éviter toute surchauffe de la masse. Lorsqu'il n'en reste plus que 400 centicubes environ dans le ballon, on verse son contenu dans l'eau. Il y a précipitation d'une masse brunâtre que l'on essore, lave et sèche. On la reprend ensuite par l'alcool, pour la faire cristalliser. Après trois cristallisations, nous avons obtenu de belles houppes cristallines blanches fondant à 226-228 degrés, d'un acide monoaminé. (Rendement : 5 p. 100.)

Analyse. — I. 0 gr. 149 du produit ont donné 0,4103 de CO_2 et 0,1213 de H_2O ; II. 0 gr. 193 ont donné 0,0083 de N; III. 0 gr. 188 ont donné 0,0086 de N. Soit pour cent :

	I	II	III	Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$
C.	75,10	"	"	75,24
H.	9,05	"	"	9,57
N.	"	4,4	4,7	4,6

(20) J. Schmidt, *Ber.* 30, p. 3053, 1897.

Indice d'acide : 0 gr. 201 du corps ont nécessité 6 cc. 4 de soude alcool N/10.

$$M \text{ trouvé} = \frac{2010}{64} = 314$$

$$M \text{ calculé} \dots\dots\dots 303$$

Cryoscopie : poids : 0 gr. 483. Abaissement de température : 0°17.

$$M = \frac{4830}{17} = 290.$$

Ainsi, par réduction du dérivé dinitré, nous avons obtenu l'acide aminé :



Au cours de la réduction, un des groupes NO_2 a été libéré, ainsi qu'en témoigne le dégagement de vapeurs nitreuses signalé plus haut. La fonction amine a été mise en évidence par la fusion de ce corps en présence de potasse caustique; il s'est produit un dégagement très net d'ammoniac.

Acétate d'amine. — Dissous dans l'acide acétique à chaud, l'acide aminé fournit des cristaux différents de ceux obtenus dans l'alcool; ce sont des prismes à base rectangulaire possédant deux troncatures sur les sommets, par base. Ces cristaux, repris par l'alcool, se reforment en partie, mais donnent également des houppes cristallines d'acide aminé. Après plusieurs recristallisations, il ne reste plus que des houppes d'acide aminé. Si les cristaux obtenus dans l'acide acétique sont chauffés pendant une heure à l'étuve à 100 degrés, ils fournissent, dans l'alcool, uniquement les houppes d'acide aminé. Ces cristaux prismatiques sont de l'acétate d'amine très instable, qui donne très facilement l'amine dont on est parti. Nous avons trouvé pour ce

corps, après séchage, sous vide, des poids moléculaires allant de 320 à 330, correspondant à des mélanges d'amine et d'acétate d'amine.

Nitration de l'acide aminé. — L'acide aminé traité comme l'acide abiétique lui-même en solution alcoolique par l'acide nitrique du commerce donne à nouveau l'acide dinitré, qui lui avait donné naissance.

C. Acide trinitré. — L'acide abiétique traité par l'acide nitrique monohydraté forme un produit jaune, amorphe, incristallisable. Par contre, nous avons pu obtenir, en traitant de la même façon l'acide dinitré, un acide trinitré parfaitement cristallisé.

Dans un ballon bien sec maintenu à 10 degrés, contenant environ 100 centicubes d'acide nitrique fumant, on ajoute progressivement, en agitant, 20 grammes d'acide dinitré parfaitement séché par une exposition de quelques heures à l'air. Le produit se dissout instantanément dans le liquide avec un dégagement de vapeurs nitreuses. En fin d'opération, on obtient un liquide parfaitement limpide et rouge. On verse ce dernier dans 2 ou 3 litres d'eau distillée. Il se fait une précipitation abondante de produits jaunâtres que l'onessore et lave soigneusement à l'eau distillée jusqu'à disparition de la réaction acide due à l'acide nitrique retenu. Le produit essoré, est séché sans dépasser 40 à 50 degrés, puis repris par l'alcool chaud. Par refroidissement, il se forme des cristaux en houppes formés d'aiguilles très fines. Après deux ou trois recristallisations, on obtient, avec un rendement de 20 p. 100, des cristaux très blancs ayant les caractéristiques suivantes :

$$\begin{array}{l} \text{Pouvoir rotatoire dans l'alcool....} \quad [\alpha]_d = -136^{\circ} 4. \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad [\alpha]_v = -157^{\circ} 2. \end{array}$$

$$\text{Dispersion rotatoire} \quad \frac{[\alpha]_d}{[\alpha]_v} = 1,152.$$

Point de fusion 156-158 degrés.

Analyse. — I. 0 gr. 103 du produit ont donné 0 gr. 195 de CO^2 et 0,0492 de H^2O ; II. 0,1876 ont donné 0,3488 de CO^2 et 0,0903 de H^2O ; III. 0,1946 ont donné 0,0198 de N; IV. 0,1837 ont donné 0,0191 de N, soit pour cent :

	I	II	III	IV	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^3\text{N}^3$
C.....	50,64	50,71	»	»	50,66
H.....	5,20	5,35	»	»	4,5
N.....	»	»	10,2	10,3	11,1

Le produit donne un sel de soude incolore; nous avons pris l'indice d'acide en présence de phénolphtaléine.

1) 0 gr. 644 ont nécessité 16 cc. 6 de solution N/10 de soude, soit :

Poids moléculaire

$$M = \frac{6440}{16,6} = 388$$

$$M \text{ calculé} = \dots\dots\dots 379$$

2) 0 gr. 157 ont nécessité 4 cc. 2 de solution N/10

$$M = \frac{1570}{4,2} = 374.$$

Ce corps a donc pour formule :



C'est donc un acide trinitro-octohydrométhylphénanthrène-carbonique. Il se déduit du dérivé dinitré par la formation d'une nouvelle liaison éthylénique, comme on verra plus loin, et la substitution d'un groupe NO^2 au groupe isopropyle C^3H^7 . Cette dernière hypothèse est justifiée par la présence d'acétone dans les eaux où nous avons précipité les flocons jaunes du dérivé trinitré. Nous avons distillé ces eaux après neu-

tralisation de l'acide nitrique, avec une petite colonne Vigreux. Les 50 premiers centicubes ont passé entre 80 et 100 degrés. Nous y avons caractérisé la présence d'acétone par les réactions de Legal et Simon et de Denigés. Enfin, la paranitrophénylhydrazine nous a fourni des cristaux jaunes d'hydrazone, qui, après redissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau, fondaient à 148 degrés. Ces cristaux sont caractéristiques de l'acétone.

L'acide trinitré est soluble dans la plupart des solvants organiques; il est également très soluble dans l'acide nitrique fumant, qui ne l'attaque plus même à l'ébullition. Cet acide donne des sels alcalins cristallisés peu solubles dans l'alcool et l'eau; leurs solubilités sont cependant supérieures à celles des sels correspondants de l'acide dinitré.

Action de l'acide trinitré sur l'éthylate de sodium.

— Dans l'espoir d'hydrogéner l'acide trinitré, nous l'avons soumis en solution alcoolique à l'action du sodium. L'acide trinitré a été dissous par l'alcool chaud, dans un ballon; on a ensuite ajouté progressivement du sodium. Il s'est formé une prise en masse de cristaux de sels de soude du dérivé trinitré. Si l'on continue à agiter en ajoutant du sodium et un peu d'alcool, si la masse est trop compacte, il y a dissolution progressive du sel de soude. Lorsqu'on a obtenu un liquide limpide et rouge, on arrête l'addition de sodium et on verse le liquide encore chaud dans un cristalliseur. Il se forme très rapidement au sein du liquide de petits centres cristallins, qui progressent, puis remplissent toute la masse du liquide. Ces cristaux sont essorés. A l'inverse du sel de soude de l'acide trinitré, ils sont très solubles dans l'eau. Leur solution aqueuse est traitée par l'acide acétique; l'acide, régénéré de son sel de soude, précipite. On peut, soit l'extraire à l'éther sul-

furique, et, après évaporation de celui-ci, le redissoudre dans l'alcool, soit, plus simplement, rassembler le précipité formé en chauffant légèrement et, après l'avoir bien séché sur du papier filtre, le dissoudre dans l'alcool.

Il s'est formé, au sein de la solution alcoolique, deux produits cristallisés A et B.

Etude du produit A. — Ce produit est très peu soluble dans l'alcool, à l'inverse du produit B. En le lavant à l'alcool chaud et en le faisant recristalliser deux ou trois fois, on l'obtient pur. Ses cristaux sont des prismes à base rectangulaire. Point de fusion : 212-215 degrés.

Analyse. — I. 0,1492 du produit ont donné 0,3203 de CO² et 0,0964 de H²O; II. 0,133 ont donné 0,3324 de CO² et 0,0985 de H²O; III. 0,2123 ont donné 0,0138 de N; IV. 0,196 ont donné 0,0137 de N. Soit pour cent :

	I	II	III	IV	Calculé pour C ²⁰ H ²⁸ O ⁷ N ²
C.	58,54	59,24	»	»	58,83
H.	7,17	7,15	»	»	6,86
N.	»	»	6,5	7,0	6,8

Indice d'acide :

1° Pour 0 gr. 105 on a utilisé 2 cc. 6 de solution de soude N/10.

Soit poids moléculaire M=403.

Poids moléculaire calculé : 408.

2° Pour 0 gr. 197 on a versé 4 cc. 8 soit : M=410.

Le dérivé trinitré a, par ce traitement, sous l'action de l'hydrogène, perdu un groupe NO², sans doute celui qui s'élimine par réduction du dinitré. De plus, ce corps présente les caractères d'un acétal; en effet, par une ébullition prolongée (3 heures) en présence de quelques centicubes d'acide sulfurique, il y a hydrolyse avec départ de (C²H⁵)²O selon la réaction



Après l'ébullition, l'addition d'eau dans la solution alcoolique provoque la précipitation d'aiguilles cristallines très fines que l'on fait recristalliser dans l'alcool :

Point de fusion : 130 degrés.

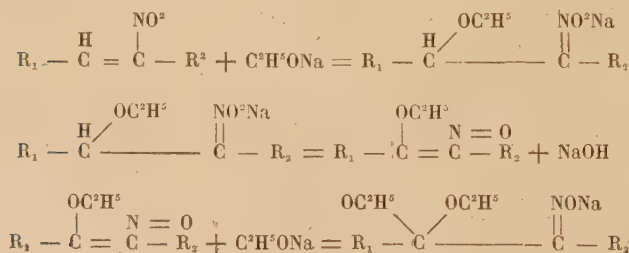
Analyse. — 0 gr. 134 du produit ont donné 0,2809 de CO² et 0,0744 de H²O, soit pour cent :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸ O ² N ²
C.....	57,17	57,48
H.....	6,17	5,39

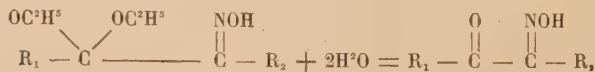
Indice d'acide :

Pour 0 gr. 193 on a versé 5 cc. 8 de solution de soude N/10, soit M trouvé = 336; calculé = 333.

Cette formation d'acétal est connue depuis longtemps sur le nitro-anthracène. Meisenheimer, en 1907 (21) a montré qu'elle s'effectue également sur les dérivés éthyléniques aliphatiques nitrés par addition d'éthylate de sodium selon le processus suivant :



C'est ce corps qui, mis en solution dans l'eau et traité par l'acide acétique, a donné le produit A. Celui-ci, par hydrolyse, donne :



(21) Meisenheimer, *Ann.* t. 353, p. 249.

Etude du produit B. — Notons, d'abord, que ce produit B peut être obtenu par l'action de l'éthylate de soude préparé à l'avance sur le produit trinitré, c'est-à-dire en l'absence d'hydrogène, pourvu que la solution d'éthylate ne soit pas trop concentrée (50 p. 100). Le produit B très soluble dans l'alcool cristallisé en aiguilles fines sans forme bien définie fondant à 120 degrés.

Analyse. — I. 0 gr. 1466 du corps ont donné 0,2825 de CO^2 et 0,0803 de H^2O ; II. 0,1612 ont donné 0,309 de CO^2 et 0,0841 de H^2O ; III. 0 gr. 184 ont donné 0 gr. 0103 de N. Soit pour cent :

	I	II	III	Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{28}\text{N}^2\text{O}^{10}$
C.	52,56	52,28	»	52,63
H.	6,10	5,8	»	6,14
N.	»	»	5,6	6,1

Indice d'acide. Pour 0gr. 468 du corps on a versé 3 cc. 7 de soude N/40:

Poids moléculaire trouvé : $M=454$.

Poids moléculaire calculé : 455.

Nous avons soumis le produit B à l'action de l'acide sulfurique en solution alcoolique, comme nous l'avions fait pour le produit A. Nous avons obtenu de même de fines aiguilles cristallines fondant à 97 degrés.

Analyse. — 0 gr. 438 ont donné 0 gr. 268 de CO^2 et 0 gr. 056 de H^2O . Soit pour cent :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^8$
C.	52,97	52,77
H.	4,50	4,40

Indice d'acide :

0 gr. 120 du corps ont été neutralisés par 6 cc. 55 de soude N/20.

Poids moléculaire trouvé : $M=360$.

Poids moléculaire calculé : 363.

Le corps hydrolysé semble être un acide α -dicétonique, dinitré.

Il semble qu'il y ait là départ de deux molécules de C^2H^3OH et non plus hydrolyse, ce qui ne s'explique que si nous nous étions arrêtés, dans l'action de l'éthylate, au stade :



chose déjà observée par Thiele et Haeckel⁽²²⁾, cela pour deux des groupes NO^2 du trinitré. Le troisième groupe aurait donné une dicétone α . Nous avons en effet obtenu pour le corps B et son produit d'hydrolyse, avec la réaction colorée de Pechmann⁽²³⁾, un résultat positif : le corps a été traité dans l'eau par le chlorhydrate de phénylhydrazine. L'osazone ainsi formé a été traité par le chlorure ferrique. On a agité avec de l'éther, qui a pris une coloration rouge caractéristiques des osazones des α -dicétones.

De la sorte, chacun des groupes NO^2 avait besoin pour sa réaction d'addition d'une liaison éthylénique, ce qui justifie la formation d'une double liaison dans la préparation de l'acide trinitré à côté du C^3H^7 .

Remarque. — Le sel de sodium du dérivé dinitré étant presque rigoureusement insoluble, n'a pas réagi sur l'éthylate de sodium.

D. Acide trinitrodéhydro-abiétique. — Nous avons préparé un acide trinitrodéhydro-abiétique en dissolvant l'acide abiétique dans un solvant inerte vis-à-vis de l'acide nitrique et dans lequel ce dernier est insoluble : le tétrachlorure de carbone.

(22) Thiele et Haeckel, *Ann.*, 325, p. 1, 1902.

(23) B., 21, 2752 (1888). — Mann, *Thèse* Giessen, 1907, p. 25; Halberkann, *Thèse* Rostock, 1908, p. 69; Diels et Farkas, *B.*, 43, 1962 (1910).

L'acide nitrique n'étant pas dilué, on peut s'attendre à une action plus violente que lorsqu'on opérait en milieu alcoolique ou acétique.

A une solution étendue d'acide abiétique dans le tétrachlorure de carbone (20 gr. d'acide abiétique dans 200 centicubes de tétrachlorure), nous avons ajouté 100 centicubes d'acide nitrique ordinaire du commerce; le tout a été abandonné à la température ordinaire et agité de temps en temps. La réaction s'est effectuée avec un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Lorsqu'elle a été terminée, il s'est rassemblé entre les deux couches liquides de tétrachlorure et d'acide nitrique une masse visqueuse gris jaunâtre que nous avons aisément séparée des phases liquides. Cette substance, ainsi qu'en témoigne l'abondant dégagement de vapeurs nitreuses, contient vraisemblablement des produits de décomposition avancée de l'acide abiétique. Mise en solution dans l'alcool, elle laisse se déposer de petits cristaux blancs qui, après deux recristallisations dans l'alcool, nous ont donné de longs cristaux en aiguilles très peu solubles.

L'obtention du premier dépôt à partir du produit visqueux présente quelques difficultés probablement à cause des produits de décomposition amorphes contenus dans celui-ci, mais le dépôt blanc, après essorage, cristallise avec une extrême facilité dans l'alcool. (Rendement : 2 à 3 p. 100.)

Les caractéristiques du produit obtenu sont les suivantes :

Point de fusion : 177-178 degrés.

Pouvoir rotatoire :

$$\begin{cases} [\alpha]_d = - 95^\circ. \\ [\alpha]_v = - 125^\circ. \end{cases}$$

Dispersion rotatoire : 1,345,

Analyse. — I. 0 gr. 195 du corps ont donné 0,398 de CO_2 ; II. 0 gr. 200 ont donné 0,406 de CO_2 et 0,109 de H_2O ; III. 0,292 ont donné 0,0274 de N; IV. 0,215 ont donné 0,0208 de N. Soit pour cent :

	I.	II	III	IV	Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_2(\text{NO})_3$
C.....	55,67	55,36	»	»	55,42
H.....	»	6,05	»	»	5,31
N.....	»	»	9,4	9,7	9,69

Le produit donne un sel de soude dont la solution alcoolique est jaune. Aussi avons-nous dû prendre l'indice d'acide du corps en présence de bleu de bromothymol.

0 gr. 100 de substance ont nécessité 4 cc. 55 de soude alcoolique N/20.

Poids moléculaire trouvé : $M = 430$.

Poids moléculaire calculé : 437.

Le dérivé trinitré ainsi obtenu en quantité très faible est un acide faible déplacé de ses sels par l'acide carbonique. Il est peu soluble dans l'alcool et la plupart des solvants. Il semble résulter de l'acide abiétique par une nitration consécutive à la formation de deux doubles liaisons (24).

E. Nitrosite de l'acide abiétique. — Ce corps a déjà fait l'objet d'un travail de Lévy et Fontell (25). Ces auteurs le préparent ainsi : 2 grammes d'acide abiétique sont dissous dans 6 grammes de benzol; on les traite à deux reprises par 2 grammes de nitrite de soude dissous dans l'eau et 2 gr. 8 de HCl concentré de densité 1,19. On lave la couche benzénique à l'eau, la sèche sur du chlorure de calcium. La solution sèche

(24) Amos, *Thèse* Heidelberg, 1902, p. 7, et Engelmann, *Ann.*, 231, 50, 1883.

(25) Lévy et Fontell, *B. D. ch. G.*, 1922, n° 7, p. 2937.

jaune verdâtre est évaporée en partie sous vide à froid; le nitrosite est précipité par l'éther de pétrole; on obtient 1 gr. 85 de produit, qui est en poudre blanche, que l'on fait recristalliser dans l'éther de pétrole. Le point de fusion était de 76 degrés.

Nous avons obtenu d'une façon toute différente un nitrosite qui est nettement distinct de celui dont nous venons de rappeler la préparation. Nous avons fait simplement barboter des vapeurs d'anhydride azoteux (mélange de NO et NO²) dans une solution de 20 grammes d'acide abiétique très sec, dans 10 centicubes de benzine parfaitement anhydre. L'anhydride azoteux est produit en versant 20 centicubes d'acide nitrique ordinaire sur 15 grammes d'acide arsénieux et en chauffant légèrement pour amorcer la réaction. Les vapeurs, avant de barboter, passent dans un flacon refroidi où se condense la vapeur d'eau. La réaction est légèrement exothermique; aussi y a-t-il intérêt à refroidir. La solution se colore en vert, et lorsque le barbotage est devenu suffisant elle s'épaissit en une purée jaune clair. Cette purée est essorée et lavée, sur l'essoreuse même et à plusieurs reprises, à l'alcool. Nous avons obtenu ainsi, avec un rendement variant de 12 à 15 p. 100, des cristaux très blancs fondant à 151-152 degrés. Ces cristaux sont rigoureusement insolubles dans les solvants habituels. Aussi nous a-t-il été impossible d'obtenir, soit par acidité à froid, soit par cryoscopie, le poids moléculaire.

Par contre nous avons saponifié 0 gr. 376 de ce corps avec 29 cc. 4 de soude N/10, ce qui correspond à un poids moléculaire de 195. Or, l'acide régénéré après saponification est très soluble dans l'alcool. Il y a donc eu, par saponification, outre la neutralisation de la fonction acide, une transformation du produit de telle sorte que chaque molécule de celui-ci a utilisé 2 molécules

de soude. Le poids moléculaire vrai du produit est donc : $2 \times 195 = 390$.

Calculé pour $C^{20}H^{30}N^2O^5$: 378.

Analyse. — I. 0 gr. 184 du corps ont donné 0 gr. 4257 de CO^2 et 0,1241 de H^2O ; II. 0 gr. 1885 ont donné 0,438 de CO^2 et 0,1285 de H^2O ; III. 0,215 ont donné 0,0172 de N. Soit pour cent :

	I	II	III	Calculé pour $C^{20}H^{30}N^2O^5$
C.....	63,10	63,35	»	63,49
H.....	7,49	7,55	»	7,93
N.....	»	»	8,0	7,4

Le corps obtenu semble donc bien être un nitrosite de l'acide abiétique distinct de celui de Lévy et Fontell. Cela montre qu'une des deux doubles liaisons au moins de l'acide abiétique se comporte comme une liaison éthylnique aliphatique ordinaire, dont les nitrosites ont été trouvés et étudiés par Schmidt (B. 3720-1902).

Oxime de l'acide abiétique. — Le nitrosite a été saponifié de la façon suivante : 4 grammes ont été mis en suspension dans 50 centicubes d'alcool et traités par 2 grammes de soude caustique broyée. Le tout a été maintenu à l'ébullition pendant quatre heures. Le liquide, qui tenait en suspension des cristaux, a été traité par l'acide acétique et maintenu quelques minutes à 100 degrés. Les cristaux se sont dissous; il n'y avait donc plus de nitrosite. La solution a été versée dans l'eau; le précipité formé a été essoré, séché et repris par l'alcool chaud. Par refroidissement, il s'est formé de belles aiguilles cristallines fondant aux environs de 230 degrés.

Indice d'acide :

0 gr. 211 de produit ont été neutralisés par 6 cc. 5 de soude N/10.

Poids moléculaire trouvé : $M = 325$.

M calculé pour $C^{20}H^{29}NO^3$: 331.

Analyse. — I. 0 gr. 1710 du corps ont donné 0,454 de CO^2 et 0,136 de H^2O ; II. 0,205 ont donné 0,0101 de N. Soit pour cent :

		Calculé pour $C^{20}H^{29}NO^3$
C.....	72,44	72,50
H.....	8,83	8,76
N.....	4,9	4,2

Ce corps résulte du nitrosite par enlèvement de NO^2H rétablissement de la double liaison et formation d'une fonction oxime.

Notons que Wallach et Beschke⁽²⁶⁾ obtiennent au contraire, par saponification du nitrosite du phellandrène, un dérivé mononitré.

F. Nitration des acides primaires. — L'étude de la nitration des acides primaires n'a pas été entreprise, en raison de l'isomérisation très facile de ces acides et de leur transformation en acide abiétique en présence d'ions H.

Nous avons par contre étudié la nitration de l'acide dextropimarique, stable, comme nous l'avons vu. Nous avons préparé cet acide en isolant, par précipitations fractionnées des savons d'une colophane de pin maritime, les parties insolubles cristallisées; nous avons préféré la colophane au galipot pour la raison suivante : dans le galipot, on isole les dextro et lévopimarates de soude cristallisés à partir desquels on obtient un mélange d'acide dextro et lévopimarique, que l'on sépare très difficilement. Dans la colophane, au contraire, l'acide lévopimarique est déjà isomérisé en acide pimarabiétique, dont le sel de soude est soluble

(26) Wallach et Beschke, A., 336, 15, et A., 336, 40.

et amorphe; les sels cristallisés, après plusieurs cristallisations dans l'eau, ne sont alors plus constitués que par du dextropimarate, qui, traité par HCl repris par l'acétone et recristallisé 2 fois dans ce solvant, nous a donné un acide de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +54$ degrés. L'acide dextropimarique traité comme l'acide abiétique par l'acide nitrique en solution alcoolique nous a donné, avec des rendements comparables, un corps identique au dérivé nitré de l'acide abiétique, par son point de fusion, son indice d'acide, sa constitution déterminée par analyse et son pouvoir rotatoire, qui est également négatif. D'ailleurs en mélangeant des produits nitrés obtenus à partir de l'acide abiétique ou de l'acide dextropimarique, le point de fusion n'a pas été modifié. Nous verrons plus loin les conséquences que l'on peut tirer de cette identité.

Les préparations du nitrosite de cet acide, ainsi que du nitrosite des acides primaires qui, par notre méthode, ne subissent aucune isomérisation, puisque en milieu anhydre, on opère en l'absence d'ions H, ne nous ont donné aucun dérivé cristallisé.

G. Conclusion. — Nous venons d'exposer les modes de préparation et les propriétés de plusieurs dérivés nitrés de l'acide abiétique. Ces produits sont-ils bien caractéristiques de cet acide, qui, comme nous le verrons, subit, en partie, lui-même l'action isomérisante des acides minéraux? Il est permis d'affirmer que la nitration s'est effectuée sur l'acide abiétique lui-même et non sur son produit d'isomérisation, car celui-ci, nous le verrons plus loin, ne fournit pas, dans les conditions indiquées plus haut, l'acide dinitré. Nous pourrions dès lors apporter quelques précisions sur la constitution de l'acide abiétique.

Les résultats obtenus montrent que :

1° *Le dérivé dinitré obtenu résulte de l'acide abiétique par substitution au voisinage des deux doubles liaisons.* Ceci nous semble en particulier établi :

a) Par la stabilité du produit nitré vis-à-vis du brome de l'oxygène, ou même du permanganate; on sait déjà que les groupes négatifs (NO_2 en particulier) placés à côté d'une double liaison s'opposent à l'addition.

b) Par le fait que l'acide initial traité par l'acide nitrique fumant ne donne qu'un produit amorphe mal défini, résultant vraisemblablement de coupures à l'endroit des doubles liaisons; tandis que l'acide dinitré traité de façon identique donne un produit cristallisé gardant la structure tricyclique initiale, grâce sans doute à la position des groupes NO_2 , qui communiquent à la double liaison les avoisinant cette résistance particulière.

2° *Une des doubles liaisons de l'acide abiétique possède à ses deux extrémités deux carbones quaternaires, dont l'un porte celui des groupes méthyl qui reste dans le rétène après distillation de l'acide abiétique sur le soufre.*

Ce groupe CH_3 en effet étant substitué par nitration est, d'après ce que l'on vient d'exposer, fixé à un carbone voisin d'une double liaison. Si l'autre carbone portant cette double liaison était tertiaire, la nitration devrait s'effectuer sur son hydrogène et non sur le groupe méthyl du premier carbone, ainsi que cela se produit pour les noyaux benzéniques alkylés, ou mieux sur les quelques corps cycliques alkylés, étudiés du point de vue de leur nitration possédant une double liaison au voisinage d'une chaîne latérale. C'est ainsi que le dihydrolimonène ou carvomenthène⁽²⁷⁾ donne,

(27) Wallach et Beschke, A., 336, 24.

en solution acétique par l'acide nitrique, un dérivé trinitré dans lequel un des NO_2 s'est substitué à l'H voisin d'une double liaison et non au CH_3 . De même le menthène ⁽²⁸⁾ chauffé avec de l'acide nitrique ($d=1.075$) donne un nitromenthène sans départ de chaîne latérale. De façon identique, l'acide nitrique fumant réagit sur l'isobutylène ⁽²⁹⁾ pour former le nitroisobutylène.

Ces deux points s'expliquent d'ailleurs très bien si l'on admet que la nitration résulte d'une addition de NO_2 , NO_3 avec départ ultérieur de NO^3H :



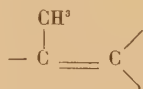
ou si les deux carbones sont quaternaires :



Malheureusement nous n'avons pu vérifier, dans le cas particulier de l'acide abiétique, la formation de nitrate de méthyle.

Il est donc maintenant logique d'admettre que la double liaison portant le groupe méthyl qui s'élimine par nitration a, à son autre extrémité, un carbone quaternaire.

Ce carbone peut être un des carbones de jonction des noyaux



c'est qui est une première hypothèse vraisemblable.

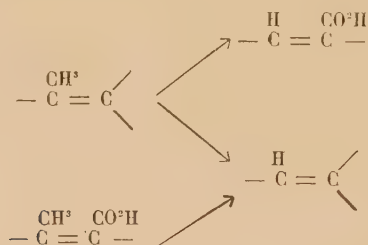
(28) Konowalow, *Chem. Zentralb.*, 1895, I, 275.

(29) Richter (Ed.franç. 1910), p. 191.

que par l'interversion du CH^3 et de l' H qui sont substitués lors de la nitration. Tout le reste des formules des deux acides, et, en particulier, les positions des doubles liaisons doivent être identiques.

Ceci nous permet de dire que la deuxième double liaison de l'acide abiétique, celle qui porte à une extrémité l'hydrogène substitué par un NO^2 , a, à son autre extrémité, un carbone quaternaire. En effet, cet hydrogène devient, pour l'acide dextropimarique, groupe méthyl (tandis que le groupe méthyl devient H). Or, par nitration de l'acide dextropimarique, c'est encore le groupe méthyl qui est substitué par NO^2 ; ce qui nécessite, comme on l'a vu au paragraphe 2, un carbone quaternaire à l'autre extrémité de la double liaison. Les molécules des acides abiétique et dextropimarique ne différant que par la position d'un CH^3 , ce carbone quaternaire se retrouve dans l'acide abiétique.

En somme, nous avons, pour les liaisons éthyléniques de l'acide abiétique, une des trois combinaisons suivantes :



La formule de l'acide dextropimarique résulte de celle de l'acide abiétique par remplacement de H par CH^3 , et inversement.

TROISIEME PARTIE

L'ACIDE PYROABIETIQUE

I. — Conditions de formation et préparation.

Au cours des travaux que nous venons d'exposer sur les acides résiniques, et conformément aux résultats trouvés par d'autres auteurs, il nous est apparu que si l'acide abiétique était le terme commun de transformation de la plupart des acides primaires, il ne semblait pas être le terme ultime. En effet :

1° Etudiant l'isomérisation prolongée par l'acide chlorhydrique d'un acide sapinique, nous avons obtenu les variations suivantes du pouvoir rotatoire :

	Temps.	Température.	$[\alpha]$	
	0'	15°	83,3	Acide sapinique.
	5'	»	17,8	
	10'	»	10,4	Acide intermédiaire dominant.
	15'	»	10,4	
	20'	»	12,2	
	25'	»	13,1	
	30'	»	14,0	
Chauffage du produit précédent.	5h	»	35,0	
»	5'	50°	48,1	
»	20'	50°	52,5	Acide abiétique dominant.
»	5'	100°	51,1	
»	10'	100°	50,4	
»	20'	100°	48,1	
»	20'	100°	45,8	
»	40'	100°	45,5	

Ainsi le pouvoir rotatoire, après s'être abaissé à $-10^{\circ}4$ tend vers la valeur (-100°) de l'acide abiétique. Si l'on poursuit l'isomérisation, l'acide abiétique est transformé en un nouveau produit, dont le pouvoir rotatoire évolue vers les valeurs positives. Si l'on essaie d'isoler ce produit on obtient, d'une part des huiles de résine dextrogyres, d'autre part un corps cristallisé acide, isomorphe de l'acide abiétique; dont le pouvoir rotatoire s'écarte d'autant plus de celui de l'acide abiétique que l'isomérisation a été davantage prolongée. On tend finalement vers un produit dextrogyre beaucoup plus soluble que l'acide abiétique.

Cette isomérisation de l'acide abiétique est confirmée par l'existence des conditions optima de rendement, que nous avons signalées, pour la préparation de l'abiétate acide de soude. Nous avons vu que si l'on prolongeait l'action de HCl, le rendement en abiétate diminuait, ce qui s'explique par une transformation de l'acide abiétique en un autre corps dont les sels acides ou neutres de soude sont solubles.

2° M. Rouin (1), étudiant les huiles de résine obtenues par chauffage à 190-200 degrés et distillation sous vide du produit ainsi chauffé, a extrait de ces huiles des acides cristallisés dont le pouvoir rotatoire atteignait $[\alpha]_D = +58$ degrés. Il s'agissait là vraisemblablement d'un produit d'isomérisation de l'acide abiétique que nous désignerons sous le nom d'*acide pyroabiétique*.

Nous allons montrer méthodiquement les conditions de formation et le mode pratique de préparation de cet acide. Nous exposerons enfin quelques-unes de ses propriétés chimiques.

(1) G. Rouin, *Note sur la pyrogénéation de l'acide abiétique* (Bull. Institut du pin, n° 27, août, 1926).

L'acide pyroabiétique dans les huiles fortes de résine. — Nous avons trouvé dans des flacons d'huile forte de résine, c'est-à-dire d'huile très chargée en acides résiniques (30 à 50 p. 100) abandonnés depuis une vingtaine d'années au repos, un produit parfaitement cristallisé isomère et isomorphe de l'acide abiétique et dont le pouvoir rotatoire était nettement dextrogyre. Les cristallisations successives dans l'alcool ne faisaient pas varier sensiblement le pouvoir rotatoire ni le point de fusion. Nous avons donc là affaire à cet isomère dextrogyre dont les études antérieures que nous venons de signaler nous avaient révélé l'existence. Voici ses caractéristiques :

Point de fusion, 159 degrés.

$$\begin{cases} [\alpha]_d = + 47^\circ 5. \\ [\alpha]_v = + 54^\circ 2. \end{cases}$$

Nous verrons plus loin que nous avons pu obtenir des acides légèrement plus actifs.

$$([\alpha]_d = + 51^\circ).$$

Analyse. — 0 gr. 1898 ont donné 0 gr. 5533 de CO² et 0,4748 de H²O. Soit pour cent :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	79,50	79,46
H.....	10,02	9,93

Ces résultats sont beaucoup plus satisfaisants que ceux donnés par l'acide abiétique, car ce dernier est un hydrate tandis que l'acide pyroabiétique paraît anhydre.

Les cristaux étaient des prismes orthorhombiques, isomorphes de l'acide abiétique.

L'indice de brome de ce corps a été pris dans l'acide acétique. Pour 1 gr. 956 d'acide, on a fixé 1 gr. de brome, soit 56 p. 100. Calculé pour 2 Br. fixés :

53 p. 100. Le produit bromé est instable et perd facilement HBr.

Nous avons cherché si l'acide pyroabiétique, que nous avons découvert dans de vieux échantillons d'huile forte de résine, n'existait pas dans les huiles fortes fraîches. Nous avons préparé une huile forte en versant de la colophane fondue dans une cornue surchauffée à 350 degrés. Le distillat était constitué par des huiles de résine contenant 24 gr. 1 p. 100 d'acides résiniques. On a isolé ceux-ci en faisant leur sel de soude, en entraînant les huiles à l'éther et en régénérant les acides de leur savon. Après deux cristallisations, nous avons obtenu de beaux cristaux prismatiques, dont le pouvoir rotatoire était de +20 degrés. La transformation de l'acide abiétique en acide pyroabiétique n'a donc été que partielle. Il est probable qu'elle se complète lentement dans l'huile forte sous l'influence de l'acidité propre des acides résiniques.

Etudes de la transformation, par la chaleur, des acides résiniques en acide pyroabiétique. — Cette étude a pour but de préciser les conditions de transformation de l'acide abiétique en acide pyroabiétique.

La matière première de laquelle nous sommes partis était de la colophane d'Alep, qui, comme on le sait, peut se transformer presque quantitativement en acide abiétique lorsqu'on limite convenablement le temps d'isomérisation. 1 k. 500 de cette colophane a été chauffé à 250 degrés dans un ballon isolé de l'atmosphère par un joint au mercure. Au cours de l'opération, plusieurs prises d'échantillons ont été faites, qui nous ont permis de suivre les variations du pouvoir rotatoire et de l'acidité avec le temps.

Temps.	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{25}$	Acidité (en mgr. de KOH).
0'	— 21,2	— 25,0	175
45'	— 31,4	— 35,0	
2 ^h	— 27,2	— 32,6	174
3 ^h	— 19,5	— 23,0	
4 ^h	— 20,0	— 23,4	
6 ^h 30'	— 15,0	— 17,2	
9 ^h 30'	— 5,0	— 5,6	171
11 ^h 30'	— 2,4	— 3,0	
15 ^h 30'	+ 5,0	+ 5,4	171
17 ^h 30'	+ 9,4	+ 10,0	170
21 ^h 30'	+ 15,6	+ 18,0	
23 ^h 30'	+ 18,2	+ 22,0	
26 ^h 30'	+ 22,0	+ 26,0	162
32 ^h	+ 27,0	+ 32,2	158
39 ^h	+ 33,6	+ 39,0	155
46 ^h	+ 38,4	+ 45,4	
52 ^h 30'	+ 42,0	+ 48,2	
66 ^h 30'	+ 48,4	+ 56,4	153
80 ^h 30'	+ 50,0	+ 57,2	145

Au bout de ce temps, le pouvoir rotatoire ne subissait plus que de faibles variations (attribuables à la formation d'huiles); nous avons considéré la transformation d'acide abiétique en acide pyroabiétique comme complète.

La courbe des pouvoirs rotatoires passe par un maximum lévogyre. La branche à gauche de ce maximum est relative à la transformation d'acide primaire en acide abiétique.

La partie de la courbe à droite du maximum lévogyre concerne la transformation de l'acide abiétique en acide pyroabiétique. L'abaissement de l'acidité des échantillons à mesure que l'opération se poursuit montre qu'une partie de la colophane se transforme en huiles (20 p. 100). Les huiles ont un pouvoir rotatoire très dextrogyre qui intervient pour une part dans la

remontée de la courbe. Mais celle-ci est due surtout à la formation d'acide pyroabiétique ainsi que le montrent les résultats suivants :

Extraction de l'acide pyroabiétique de la colophane pyrogénée. — Nous avons pu extraire l'acide pyroabiétique du produit de pyrogénéation précédemment obtenu, par deux méthodes successives :

1° La colophane pyrogénée a été traitée par la soude jusqu'à neutralisation. Les huiles neutres ont été extraites à l'éther. Elles formaient 20 p. 100 du produit initial. Leur pouvoir rotatoire était de $+72$ degrés.

Après séparation de la couche étherée, les acides ont été précipités par HCl et extraits par l'éther. Les acides recristallisés dans l'alcool avaient pour pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = + 43^{\circ} 4.$$

$$[\alpha]_V = + 51^{\circ} 2.$$

2° La colophane pyrogénée (200 gr.) a été distillée sous un vide de 30 mm. Les produits recueillis ont été :

Fractions.	Poids.	Température.	Acidité.	Huiles %	Acides %	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_V$
1 ...	28 gr.	237/280	61 mmg.	67,6	32,4	83,9	96,5
2 ...	135	280/285	172	9,0	91,0	49,0	57,2
3 ...	39 (résidu).						

La première fraction est très riche en huiles. Elle cristallise cependant abondamment. On peut en extraire l'acide pyroabiétique par la méthode précédente. La deuxième fraction solide peut être directement cristallisée dans l'éther de pétrole; elle donne un produit fondant à 155-159 degrés, dont le pouvoir rotatoire est

$$[\alpha]_D = + 51^{\circ} 0.$$

$$[\alpha]_V = + 57^{\circ} 2.$$

C'est cette deuxième méthode que nous avons utilisée pour préparer l'acide pyroabiétique : la colo-

phane pyrogénée a été distillée sous vide en deux fractions, dont la première contenait la majeure partie des huiles.

Nous avons vérifié, en distillant de la colophane non chauffée préalablement, que la pyrogénéation était nécessaire.

II. — *Propriétés de l'acide pyroabiétique.* — L'acide pyroabiétique est beaucoup plus soluble que l'acide abiétique, dans la plupart des solvants.

L'acide pyroabiétique donne, en milieu aqueux, des sels neutres amorphes, comme l'acide abiétique. Comme lui également il donne, en milieu anhydre, des sels neutres alcalins parfaitement cristallisés. Mais nous n'avons pas eu, avec l'acide pyroabiétique, des sels acides cristallisés.

L'acide pyroabiétique résiste à l'action de l'oxygène, à l'inverse de l'acide abiétique.

Nous n'avons pas pu préparer de nitrosite et de nitrosochlorure cristallisé de cet acide.

Action de l'acide nitrique sur l'acide pyroabiétique. — Cet acide, traité comme l'acide abiétique, ne nous a donné aucun dérivé nitré cristallisé. Nous avons, par contre, préparé un produit nitré de la façon suivante :

Dans un ballon refroidi à 10 degrés environ et contenant de l'acide azotique monohydraté, nous avons versé par petites fractions de l'acide pyroabiétique finement pulvérisé. Il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses tandis que l'acide pulvérisé se dissout. On arrive ainsi à dissoudre environ 20 grammes d'acide pyroabiétique dans 200 centicubes d'acide nitrique. Le tout est ensuite abandonné au repos à 0 degré pendant quelques heures. Il se fait alors au sein du liquide une abondante cristallisation. Les cristaux sont essorés sur

un filtre d'amianté à la température ordinaire, puis lavés à l'eau pour éliminer l'acide nitrique retenu. La masse cristalline est reprise par l'alcool, l'acétone, ou l'acide acétique. Après deux recristallisations, on obtient, avec un rendement de 13 p. 100 environ, de beaux cristaux blancs en aiguilles parfaitement stables, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Point de fusion.....	218-220°.
Pouvoir rotatoire....	$\left\{ \begin{array}{l} [\alpha]_D = + 102^\circ. \\ [\alpha]_V = + 108^\circ. \end{array} \right.$
Dispersion rotatoire..	1,039.

Analyse. — I. 0 gr. 170 du corps ont donné 0,404 de CO² et 0,1134 de H²O; II. 0,1504 ont donné 0,3394 de CO² et 0,104 de H²O; III. 0 gr. 181 ont donné 0 gr. 0112 de N. Soit pour cent :

	I	II	III	Calculé pour (C ¹⁰ H ¹⁷ O ⁴ (NO ²) ³) ^{1/2}
C.....	64,81	65,17	»	64,95
H.....	7,41	7,68	»	7,72
N.....	»	»	6,2	5,7

Indice d'acide : 0 gr. 260 du corps ont été neutralisés par 6 cc. 7 de soude N/10.

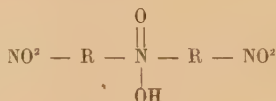
Poids moléculaire trouvé : 388.

Poids moléculaire calculé : 370.

Cryoscopie: Acide acétique M=370; Benzine M=730.

L'indice de saponification qui est identique à l'indice d'acide d'une part, l'obtention du même corps avec différents solvants d'autre part, permettent de rejeter l'hypothèse d'un éther méthylique, dont l'analyse donnerait pourtant des résultats conformes à ceux que nous avons trouvés.

Ainsi, notre corps semble être soit une combinaison de 2 molécules, peut-être :



soit une association de 1 molécule d'acide dinitré et 1 molécule de mononitré, ou de 1 molécule de trinitré et 1 molécule d'acide pyro. Cette combinaison est très dissociable dans les solvants, ainsi qu'en témoignent les déterminations cryoscopiques du poids moléculaire; elle donne des sels alcalins parfaitement cristallisés, déplacés d'ailleurs par l'acide carbonique.

Nous avons essayé, sans y parvenir, d'isoler l'une des 2 molécules constituant la combinaison, en opérant de la façon suivante : le sel neutre de soude du corps, en solution alcoolique, a été traité par la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour en régénérer la moitié. Nous pensions ainsi qu'un des deux acides formant la combinaison, étant moins fort que l'autre, serait seul déplacé de son sel de soude. Après précipitation progressive par l'eau, il s'est formé des cristaux identiques au produit initial.

Remarque. — Nous avons signalé que Johansson avait travaillé sur de l'acide abiétique de pouvoir rotatoire très faiblement négatif. Nous soupçonnons ce produit, étant donné son mode de préparation, d'être déjà isomérisé en acide pyroabiétique. Cela expliquerait que cet auteur obtient par la méthode que nous venons d'indiquer un dérivé nitré cristallisé, alors que cette méthode ne nous a donné aucun résultat avec l'acide abiétique. Cependant, le produit de Johansson est nettement différent de celui que nous venons de décrire, par son instabilité, sa formule, son éthérification facile. Notons que son pouvoir rotatoire est droit, ainsi que celui de notre produit.

Notons enfin la résistance particulière de l'acide pyroabiétique vis-à-vis de l'acide nitrique fumant, qui laisse au noyau phénanthréniqne toute son intégrité.

L'anhydride azoteux ne nous a donné aucun nitro-site cristallisé.

Conclusion.

Nous avons, dans cette troisième partie, démontré que si l'acide abiétique était un produit commun d'isomérisation de la plupart des acides térébenthéniques, il n'était pas le terme ultime; le produit stable final d'isomérisation est l'acide pyroabiétique dont les propriétés physiques et chimiques sont très différentes de celles de l'acide abiétique; en particulier, l'acide nitrique agit de façon toute particulière et donne un dérivé cristallisé caractéristique.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous venons d'exposer nous ont permis d'acquérir les résultats suivants :

1° L'étude des acides contenus dans les résines du pin maritime et du pin pignon nous a amené à découvrir deux acides sapiniques nouveaux : l'acide β -sapinique tiré de la gemme du pin maritime, d'où nous avons par ailleurs extrait de l'acide alépique, et l'acide pinéique, tiré de la gemme du pin pignon. Comme la plupart des acides primaires étudiés auparavant par M. G. Dupont et ses élèves, ces deux corps s'isomérisent, sous l'action des acides minéraux en particulier, en un même acide abiétique, en donnant intermédiairement un produit isomère particulier.

Nous avons montré que l'acide abiétique lévogyre, que l'on peut préparer très pur, se transforme lui-même très facilement sous l'action de la chaleur en un terme final, isomère très stable, l'acide pyroabiétique dextrogyre.

2° L'acide abiétique a la faculté de donner des associations moléculaires : à l'état solide, l'acide abiétique cristallisé d'un solvant aqueux (alcool, acétone) n'est en réalité qu'un hydrate qui, par un chauffage approprié, perd son eau de combinaison, pour donner un acide abiétique anhydre distinct du précédent par ses propriétés physiques et sa forme cristalline. En solution, l'acide abiétique s'associe avec lui-même ou avec

le solvant, ce qui explique l'influence de ce dernier sur la valeur du pouvoir rotatoire.

Nous avons pu préciser par ailleurs que cet acide donnait deux catégories de sels alcalins cristallisés, dont certains étaient déjà connus : les sels neutres, obtenus exclusivement en milieu anhydre, et les sels acides, obtenus en milieu aqueux ou anhydre.

3° Nous pensons enfin avoir obtenu pour la première fois toute une série de dérivés azotés cristallisés des acides résiniques dont nous avons étudié les propriétés chimiques :

L'acide abiétique $C^{20}H^{30}O^2$ se transforme par nitration directe, fait assez rare pour les corps éthyléniques; en solution étendue, en un acide dinitré $C^{19}H^{26}O^2 (NO^2)^2$ qui se réduit en un acide monoaminé $C^{19}H^{26}O^2NH^2$ sous l'action du zinc et de l'acide acétique, tandis que s'élimine un des groupes NO^2 . Le dérivé nitré est lui-même nitré sous l'influence de l'acide azotique fumant avec formation du corps $C^{16}H^{17}O^2 (NO^2)^3$. Ce produit, dont trois doubles liaisons sont voisines des groupes NO^2 , donne avec l'éthylate de sodium des produits d'addition.

Si l'on opère avec le sodium et l'alcool, l'hydrogène formé se substitue à un NO^2 , probablement celui qui s'élimine par réduction du dinitré. En outre, l'addition d'éthylate sur une double liaison voisine d'un des NO^2 restants conduit à un acétal-oxime; celui-ci s'hydrolyse en une cétone-oxime.

Si au contraire l'éthylate est préparé à l'avance, les 3 groupes NO^2 restent intacts. Il y a alors addition de molécules d'éthylate sur les 3 liaisons éthyléniques; sur 2 d'entre elles, il y a simple addition; sur l'autre, on trouve une dicétone α , qui s'explique par la formation préalable d'acétal-oxime. Le corps ainsi obtenu conduit par hydrolyse à un acide α -dicétonique dinitré.

L'acide abiétique fixe par addition une molécule de N_2O_3 , pour former un nitrosite cristallisé, qui, par saponification, se transforme en l'oxime correspondante.

L'acide abiétique, enfin, donne par nitration en solution dans le tétrachlorure de carbone un acide trinitrodéhydroabiétique $\text{C}^{20}\text{H}^{23}\text{O}^2(\text{NO}^2)^3$, la nitration étant consécutive à la formation de 2 doubles liaisons. Seule, la double liaison qui porte le groupe méthyl n'est pas nitrée.

Nous avons pu montrer, par ailleurs, que l'acide dextropimarique donnait un dérivé nitré identique à celui obtenu à partir de l'acide abiétique, ce qui permet de rapprocher les formules de ces deux corps.

Enfin, nous avons préparé, par nitration directe avec l'acide azotique fumant, un dérivé nitré cristallisé de l'acide pyroabiétique distinct des produits dérivés de l'acide abiétique.

Ce travail a été effectué au laboratoire de l'Institut du Pin, sous la direction de M. le professeur G. Dupont à qui je dois mon initiation à la chimie, ainsi que les multiples et précieux conseils qu'il m'a prodigués au cours de mes recherches. Je lui adresse ici mes remerciements chaleureux, ainsi que l'expression de ma très vive gratitude.

Vu : *Le Doyen*,

P. COUSIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Bordeaux, le 19 mai 1928.

Le Recteur de l'Académie,

F. DUMAS.

TABLE DES MATIERES

	Pages
HISTORIQUE.....	11

PREMIÈRE PARTIE

Les constituants acides des résines.

I. — <i>Résines du pin maritime</i>	19
II. — <i>Résine du pin pignon</i>	27
III. — <i>Étude des acides intermédiaires</i>	34

DEUXIÈME PARTIE

L'acide abiétique.

INTRODUCTION.....	39
I. — <i>Les associations moléculaires de l'acide abiétique</i>	44
a) L'eau d'hydratation de l'acide abiétique.....	44
b) Les sels cristallisés alcalins de l'acide abiétique.....	46
c) Les associations moléculaires de l'acide abiétique avec les solvants.....	49
II. — <i>Les dérivés azotés de l'acide abiétique</i>	57
a) Acide décahydrodinitrorétène-carbonique (acide dinitré).....	58
1° Préparation.....	58
2° Propriétés.....	61
b) Acide décahydroaminorétène-carbonique.....	64
c) Acide trinitrooctohydrométhylphénanthrène-carbonique (acide trinitré).....	66
1° Préparation.....	66
2° Addition d'éthylate de soude.....	68
d) Acide trinitrodéhydroabiétique.....	72
e) Nitrosite et oxime de l'acide abiétique.....	74
f) Nitration des acides primaires.....	77
g) Conclusion. Considérations sur les formules des acides abiétique et dextropimarique.....	78

TROISIÈME PARTIE

L'acide pyroabiétique.

I. — <i>Conditions de formation et préparation</i>	83
II. — <i>Propriétés, action de l'acide nitrique</i>	89
CONCLUSIONS.....	93

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Spectres de Rayons X. Loi de Moseley.

BORDEAUX

IMPRIMERIE CADORET

17, RUE POQUELIN-MOLIÈRE.

14.489. — 1928.
